

PLD 法を用いて作製した R(Pr or Nd)-Fe-B 系  
厚膜磁石に関する研究

2018 年 12 月

長崎大学大学院工学研究科  
博士後期課程 生産システム工学専攻  
電気情報工学コース

山下 昂洋

# 第 1 章 序論

## 1.1 永久磁石の歴史と現状

永久磁石とは、一度磁化されるとそれ以降、外部からのエネルギー(磁界、電流等)を与えなくとも磁界を自発的に発生する性質をもつものであり、磁界の供給源として使用されている。例えば、携帯電話のスピーカーや振動モータ、ハードディスクドライブ (HDD) のヘッドを駆動するボイスコイルモータとディスクを回転させるスピンドルモータ、エアコンのコンプレッサ用 IPM モータ、ハイブリッドカーの駆動用モータと発電機、エレベータのモータなど現在、私たちの身の周りにある電化製品、音響機器、通信機器、医療機器に応用され、私たちが生きていく上で必要不可欠なものとなっている。

人類と磁石との触れ合いは、天然磁石の発見によりはじまったと考えられており、紀元前 7 世紀よりも前の古代ギリシャ人がすでに天然磁石を知っていたと言われている<sup>[1]</sup>。永久磁石は 19 世紀で研究開発が盛んに行われるようになったものの、19 世紀に入ると、今日の電磁気学の確固たる基礎が築かれる。人名を挙げるとガウス、エルステッド、ファラデー、キュリー等をはじめとして、最初に電磁石を開発したスタージョン、その電磁石から発生する磁界の強度を向上させたヘンリーなどである<sup>[1][2]</sup>。20 世紀に入ると磁性材料、磁気理論ともにさらに発展を遂げた。日本でも永久磁石の研究は行われ、1917 年には東北帝國大学理科大学(現在の東北大学)の本多光太郎によって KS 鋼(コバルト、クロム、タングステン、鉄等からなる合金)が開発され、その磁気特性は、 $(BH)_{\max} = 8 \text{ kJ/m}^3$ 、保磁力 20 kA/m 程度のものであった<sup>[3]</sup>。1931 年には東京帝国大の三島徳七が鉄にニッケルを加えたニッケル鋼にアルミを加えた MK 鋼を開発した<sup>[3]</sup>。MK 鋼の磁気特性は、KS 鋼を上回るものであったが、その後、本多により MK 鋼に、コバルト、チタンを加えた、さらに特性の優れた新 KS 鋼が開発された。しかしながら、この種の鋼を焼入れした磁石鋼は保磁力が低いため、外部磁界の擾乱を受けやすく、焼入れ鋼の内部組織の不安定さが磁氣的劣化を引き起こすなどで一時期利用されなかった。その一方で、1960~1970 年代にはその低い保磁力、加工性が着目され、半硬質磁性材料として利用された。

20 世紀中期は酸化物磁石が注目され、研究が進んでいった。実用的な磁石として 1933 年に加藤与五郎、武井武<sup>[4]</sup>らによって OP 磁石(Co フェライト)が開発され、保磁力は約 80 kA/m を記録した。しかしながら、この磁石は、Co を含む高価であること、機械的強度が優れないこと、磁気特性に格段の特徴がないことから工業的用途は見いだせなかった<sup>[5]</sup>。その後、磁性酸化物の研究は進み、1952

年, Went<sup>[6]</sup>らにより, Ba フェライト磁石( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が開発された。これらは, 当時最盛期のアルニコ磁石と比べ, ①保磁力が大きい, ②比重が小さい, ③化学的に安定, ④高価な元素を含まず簡単に製造できる, などの利点により急速に生産量が増大した。これは今日のフェライト磁石の基礎となり, 現在, 磁石総生産量の 95%(重量)はこの種のフェライト磁石である。

1960 年代には, 電子機器の小型化の傾向に拍車がかかり, 従来とは全く異なる希土類元素を主成分とする高性能磁石の開発が盛んに行われた。1966 年, Hoffer ら<sup>[7]</sup>が  $\text{YCo}_5$  合金が大きな結晶磁気異方性を持つことを見出した。これを発端として希土類磁石の開発が始まり, その後,  $\text{SmCo}_5$ <sup>[8]</sup>,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ <sup>[9]</sup>系合金が優れた磁気特性を有することが発表された。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  系では $(BH)_{\text{max}}=240 \text{ kJ/m}^3$ のものが実用化され, また近年, 堀内らが Fe 含有量を増加させた Sm-Co 系焼結磁石の熱処理条件を工夫することで  $280 \text{ kJ/m}^3$  程度の $(BH)_{\text{max}}$ を実現している<sup>[10]</sup>。

1984 年には, 日米両国で同時に Nd-Fe-B 系磁石が発見された。住友特殊金属(現(株)日立金属)の佐川ら<sup>[11]</sup>は焼結磁石で, 米 GM 社の Croat ら<sup>[12]</sup>は等方性ボンド磁石となる急冷薄帯として Nd-Fe-B 系磁石を各々発表した。Nd-Fe-B 系磁石は Sm-Co 系磁石と比べ, キュリー一点が低いため熱安定性に劣るものの, 希土類金属の中で比較的資源が豊富な Nd を使用していることによりコスト面, 特性面(Nd-Fe-B 系磁石:  $(BH)_{\text{max}}=360 \text{ kJ/m}^3$  以上)で勝っており, 今日の最強の永久磁石と言える。住友特殊金属(NEOMAX)により  $444 \text{ kJ/m}^3$  以上の $(BH)_{\text{max}}$ 値を有する磁石が開発されている<sup>[13]</sup>。また, インターメタリック社は東北大学との共同研究において, ネオジム焼結磁石の結晶粒径サイズを小さくすることで Dy 使用量を従来のものと比較して 40 %程度削減しつつ, 20 kOe 程度まで保磁力を向上させたネオジム磁石を実現している<sup>[14]</sup>。次世代磁石として, 1990 年, Coey ら<sup>[15]</sup>により発表された  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ( $x=3$ )化合物は,  $650^\circ\text{C}$ 以上で分解し焼結磁石では使えないという欠点があるものの, Nd-Fe-B 系化合物と比較して, 飽和磁化が若干低い窒素化合物であり, 更に異方性磁界が 2 倍程度あるため, 高性能なボンド磁石の磁性材料となる可能性を示した。さらに, 硬磁性相と軟磁性相のナノレベルでの交換相互作用を利用したナノコンポジット磁石は, 現在使用されている磁石の性能の限界を超える可能性を秘めており, NIMS の宝野らは Nd-Fe-B と Fe-Co による異方性ナノコンポジット磁石膜を作製し  $480 \text{ kJ/m}^3$  以上の $(BH)_{\text{max}}$ を実現している<sup>[16]</sup>。図 1 に縦軸を $(BH)_{\text{max}}$ とし, 年々向上してきた永久磁石の開発の歴史を示している<sup>[17]</sup>。

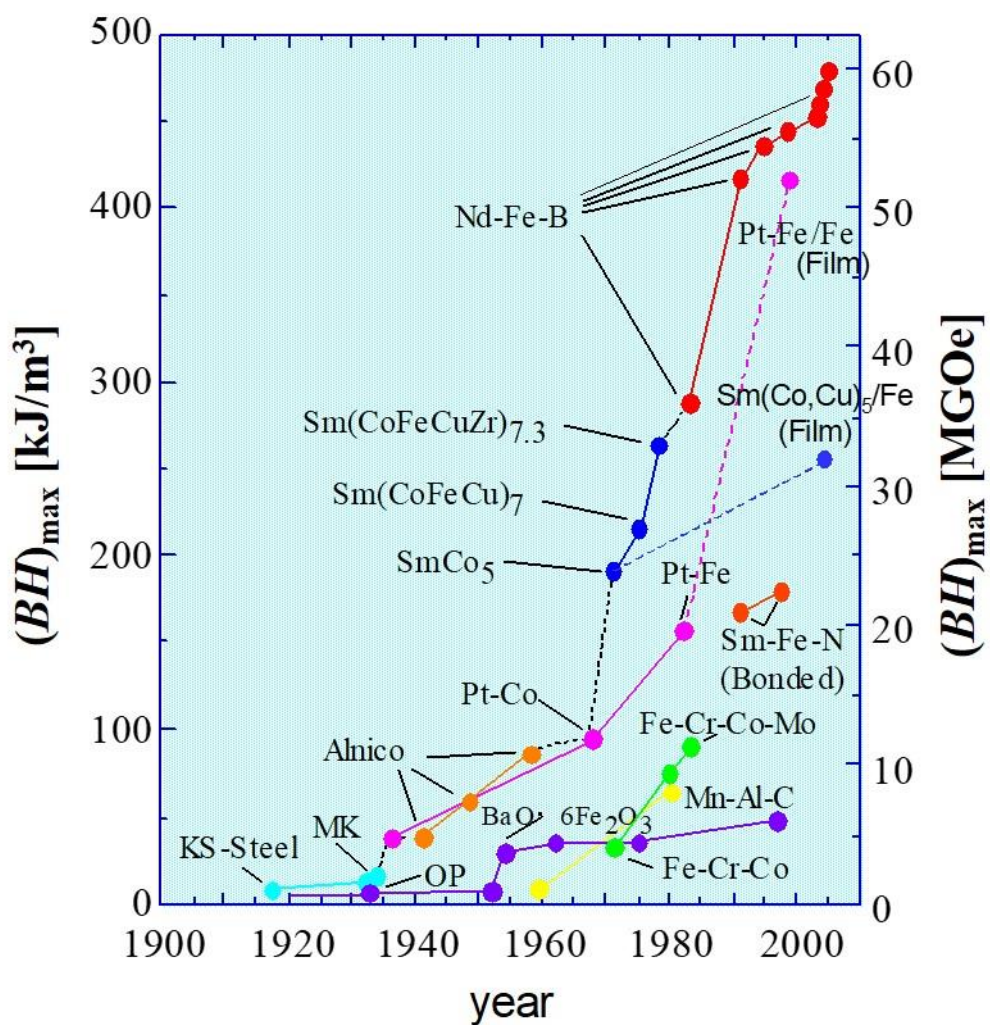


図1 永久磁石開発の歴史 [17]

## 1.2 永久磁石の薄手化・小型化

携帯電話やノートパソコンなどの電子機器の小型化，軽量化，高性能化が進むにつれて，電子機器内部に使用される永久磁石の小型化，高性能化が求められている。近年では微小電気機械システム(以下，Microelectromechanical Systems を略し MEMS)の技術が発達し(図 2 参照)，マイクロモータやマイクロアクチュエータといった動力源への永久磁石の応用が期待されている。MEMS 技術への応用を鑑みると，外部に十分な磁界を発生させるために，優れた磁気特性とともに，数 10~数 100  $\mu\text{m}$  程度の磁石の厚みが必要となる。このようなある程度の厚みを持つ永久磁石の作製法として，

- (1) バルク磁石の薄手化
- (2) 成膜技術を利用した厚膜化

の 2 通りが考えられる。

### 1.2.1 バルク磁石の薄手化

実際に小型の永久磁石を作製する方法として，焼結磁石やボンド磁石を機械的に研削する方法が挙げられる。しかしながら，バルク磁石の一種である焼結磁石(磁石合金の微細粒をプレス成形し焼き固めた磁石)をこの方法で加工すると，機械的強度の不足により磁石表面の劣化，酸化，材料の浪費といった問題がある。更に，バルク磁石の一種であるボンド磁石(磁石粉をプラスチックや金属中に分散させた磁石)は，寸法精度の高い磁石を生産できる。しかしながら，薄手化に際して，磁石粉の微小化の必要性や，耐熱性の低さなどの問題がある。実際に，バルク磁石の報告では，厚さが 100  $\mu\text{m}$  以上のものがほとんどであり，優れた磁気特性を維持したまま小型化を行うには加工後の表面処理などの複雑な工程を経なければならず，加工による材料の無駄が生じるといった問題も抱えているため，バルク磁石を薄手化する方法には限界があると言える。

### 1.2.2 成膜技術を利用した厚膜化

永久磁石の薄手化・小型化のもう一つの作製方法として，蒸着法，スパッタリング法，Pulsed Laser Deposition 法 (PLD 法)などの成膜技術を利用した磁石膜の厚膜化が挙げられる。この中でも，スパッタリング法は半導体製造プロセス

など工業的に最も広く利用されている。スパッタリング法は、Ar(アルゴン)ガスなどの希ガスの放電プラズマ中のイオンを陰極(薄膜形成材料)へ衝突させ、その衝撃を利用して陰極の粒子をたたき出し、基板上に堆積させる成膜法である。スパッタリング法は放電条件、プラズマ生成条件などスパッタリング作用の制御パラメータが多く条件設定が複雑であるという欠点を持つにも関わらず、広く利用されている。その理由は以下の特徴を持つためである。

- ・ 多元素の薄膜を一個のターゲットで作製できる。
- ・ スパッタ粒子の運動エネルギーは比較的小さいため、基板表面での移動距離が長く、結晶成長促進、欠陥の除去に効果がある。
- ・ 基板への付着力が強い。
- ・ 高融点金属膜の作製も可能である。

スパッタリング法で作製したNd-Fe-B系磁石膜の報告例を挙げると、山下ら<sup>[18]</sup>による基板温度を制御することで作製した20  $\mu\text{m}$ 厚の異方性Nd-Fe-B系磁石膜、荒木ら<sup>[19]</sup>による結晶層とアモルファス層とを積層させて作製した80  $\mu\text{m}$ 厚の保磁力:200 kA/mの異方性Nd-Fe-B系磁石膜などがある。また近年では、MEMSへの搭載を鑑みたSi基板への成膜も盛んでありNoraら<sup>[20]</sup>、小峠ら<sup>[21]</sup>によって2  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$ 程度の膜厚を有するNd-Fe-B系磁石膜の報告もなされている。しかしながら、ミリサイズモータ等への応用を考えると、数10～100  $\mu\text{m}$ の厚みが必要となるのに対し、スパッタリング法での成膜速度は数 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度であるため、長時間の成膜が必要となってしまう。

上記したように、工業的に最も利用されるスパッタリング法を用いた厚膜磁石の作製が進展しない一方で、スパッタリング法に比べ成膜速度の速い成膜法を利用した厚膜磁石の作製法として、杉本<sup>[22]</sup>らが成膜速度15  $\mu\text{m}/\text{min}$ を有するAD(Aerosol Deposition)法でのSm-Fe-N系厚膜磁石膜を報告すると共に、G.Riger<sup>[23]</sup>はプラズマスプレー法で成膜速度17  $\mu\text{m}/\text{min}$ でのNd-Fe-B系厚膜磁石を作製している。

以上のように、成膜技術を用いて磁石膜を厚膜化するという手法には様々な成膜法があり、膜厚としては数 $\mu\text{m}$ ～1 mm程度の範囲の磁石膜が作製されている。MEMS技術に応用する磁石膜には数10～数100  $\mu\text{m}$ 程度の膜厚を要することを考えると、堆積速度の比較的高い成膜技術の活用も期待される。しかしながら、AD法、プラズマスプレー法は成膜速度の点では優れている一方、Ar等の動作ガスが不可欠なことなどの要因により真空度が比較的低い1～10 Pa程度酸化しやすい成膜環境を利用しており、活性な希土類元素を含む永久磁石の作製においては、酸化による磁気特性の劣化が懸念される。

### 1.2.3 PLD 法により作製した磁石膜の開発状況

我々の現代生活においては実に多くのモータが使用されており、永久磁石の用途は大部分を占める。モータには、電子機器などに使用される小型のモータから新幹線などの動力用の大型モータ、最近注目されている電気自動車 (EV : Electric Vehicle)やハイブリッド車のモータなど幅広い分野で使用されている。これまでに述べたように、近年ノートパソコンや携帯電話などの電子機器の小型化、高性能化が進むにつれ、製品内部のモータに使用される永久磁石の薄手化、高性能化が要求されている。モータ用の永久磁石に要求される条件として、(1) 優れた磁気特性を有すること、(2) 耐熱性、耐食性、耐震性が優れていること、(3) 形状自由度が高いこと、(4) 低コストであることなどが挙げられる。本研究においては、MEMS への応用を視野にいており、優れた磁気特性を有することはもちろんのこと、さらに  $100\text{ }\mu\text{m}$  以上の厚みを併せもつ磁石膜が必要となる。これを実現するには、薄膜作製技術が有効であると考えられる。図 2 は縦軸を保磁力、横軸を磁石膜の厚みとした際の各成膜手法により成膜した Nd-Fe-B 磁石膜の報告例をもとに作製した分布を示している<sup>[24]</sup>。前節で述べたように、スパッタリング法により作製した数  $10\text{ }\mu\text{m}$  程度の厚みの希土類系厚膜磁石が報告されているものの、スパッタリング法で報告されている大半の成膜速度は  $1\text{ }\mu\text{m/h}$  程度以下であるため、MEMS 応用を鑑みた際には適当ではない。また、AD 法、プラズマスプレー法は成膜速度の点では優れている一方、Ar 等の動作ガスが不可欠なことなどの要因により真空度が  $1\sim 10\text{ Pa}$  程度と酸化しやすい成膜環境を利用しており、希土類磁石膜の作製には適していないと考えられる。本研究では、比較的速い成膜速度を有し、かつ高い真空度下での成膜が可能である点を考慮し、PLD 法による厚膜磁石の作製法として用いた。この手法は、ターゲットにパルスレーザを照射させターゲット表面より放出される原子、分子、イオンを基板上に堆積させる成膜法である。PLD 法は、

- ・ 比較的高い成膜速度 (数  $10\text{ }\mu\text{m/h}$ ) を有する。
- ・ 動作ガスを必要としないため高真空( $10^{-5}\text{ Pa}$  程度)での成膜が可能である。
- ・ レーザのエネルギー密度を制御することにより、ターゲットから膜への組成転写に優れる。

などの特徴がある。課題として磁気特性や表面平滑性に悪影響を与えるドロップレットの存在があるものの、希土類系磁石膜の魅力的な作製法である。報告例として、1998 年の F.J.Cadieu<sup>[25]</sup>らが  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  に加熱した基板上に  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  系磁石膜を成膜することで保磁力  $900\text{ kA/m}$  を得ている。また、1999 年の宋ら<sup>[26]</sup>

の報告では  $\text{Sm}(\text{Zr})\text{Fe}_7\text{N}_x$  系磁石膜を PLD 法によって作製し、保磁力 640 kA/m を得ている。さらに、2016 年の B. M. khurram らは、Si 基板上に Sm-Co 系磁石の成膜を報告<sup>[27]</sup>しており、中野ら<sup>[28]</sup>の報告では、PLD 法によって最大 3 mm 厚の Nd-Fe-B 系磁石膜を作製し、さらに厚み 0.8 mm、直径 5 mm のアキシアルギャップ型 DC ブラシレスモータへの応用を実現している。

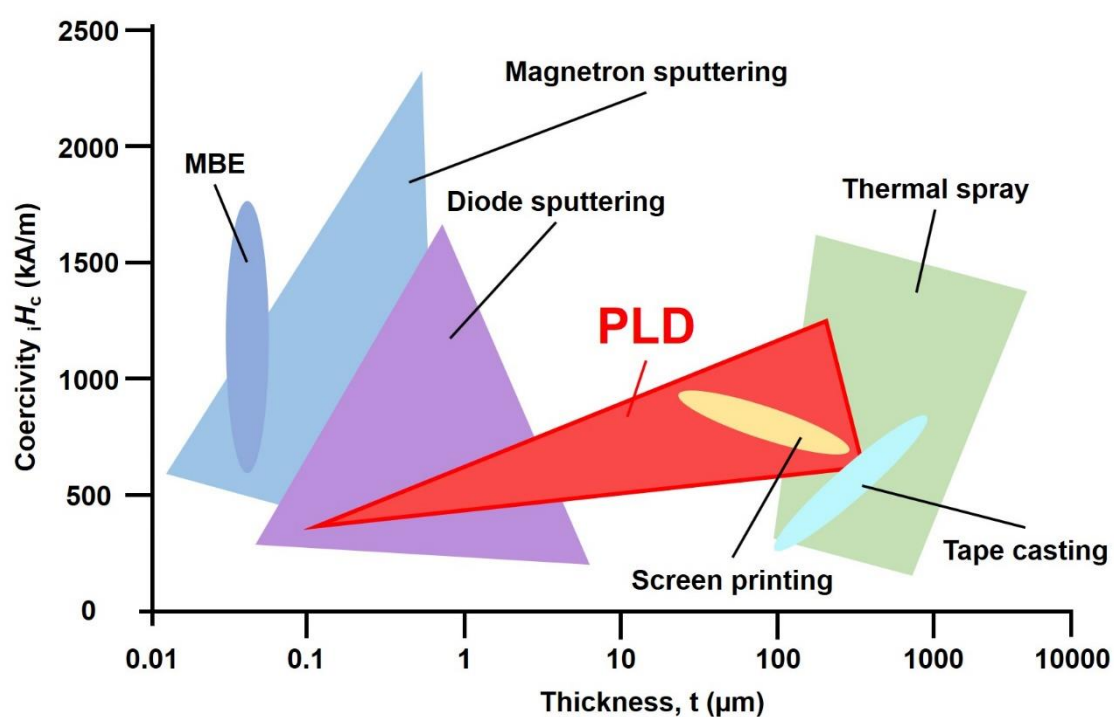


図 2 各成膜手法により成膜した Nd-Fe-B 膜の膜厚と保磁力の分布 <sup>[24]</sup>



## 1.3 希土類系磁石

### 1.3.1 希土類系磁石とその応用

希土類系磁石とは、希土類元素(アクチニウムを除く第三元素やランタンノイド)と鉄族元素の金属間化合物を主成分とする磁石のことである。現在、国内で産業生産されている希土類系磁石には数種類あり、古い順に並べると、① $\text{SmCo}_5$ を代表とするサマリウム-コバルト系、② $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を代表とするネオジム鉄ボロン系、③ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{N}$ を代表するサマリウム鉄窒素侵入型化合物系、が挙げられる。この中で現在最も生産量の多いのは Nd-Fe-B 系磁石であり、用途としてモータ・発電機への応用が多い。これは永久磁石を用いたモータの効率が、従来の永久磁石を用いないモータの効率に比べ 10 % 近く高いため、エコ、地球温暖化防止、環境汚染防止といったニーズに後押しされる形で、HV や EV などのエコカーといわれる自動車への応用、更にはエネルギー・環境問題に配慮した風力発電などへの応用が増加しているためである。加えて、小型磁石は小型モータ、MEMS、センサ、医療用分野などへの応用が期待されている。今後、自動車のエレクトロニクス化やマイクロロボット等の開発の進展により、小型・高性能なセンサならびにアクチュエータの要求が高まり、小型磁石の重要性が高まるものと考えられる。

上記したバルク磁石の応用例に医療用デバイスである、小型磁石とヒレを組み合わせた直径は 12 mm、ヒレを含む長さが 45 mm の自走型カプセル内視鏡が報告されている<sup>[29]</sup>。その他、薄膜磁石を応用したものとしては、山下らはスパッタリング法により作製した 40  $\mu\text{m}$  厚の異方性 Nd-Fe-B 磁石膜を用いた外径 2.5 mm、厚さ 2.2 mm のステッピングモータ<sup>[18]</sup>、進士らはスパッタリング法により作製された厚さ 20  $\mu\text{m}$  厚程度の Nd-Fe-B/Ta 多層永久磁石薄膜を用いたマイクロリニアモータを報告している<sup>[30]</sup>。

### 1.3.2 希土類 Pr(プラセオジム)を用いた磁石

本研究では Nd-Fe-B 系磁石の Nd を Pr(プラセオジム)に置換した Pr-Fe-B 系磁石膜の開発に取り組んだ。Pr は Nd 同様、希土類金属に属しており、1885 年にオーストリアの学者であるウェルスバッハにより Nd と共に発見された。Pr と Nd はそれまでジジウムという 1 つの元素と考えられており、メンデレーエフも周期表を発表した当時は Di という元素記号で記載していた。Pr はジジム鉱石という希土類系鉱石内に Nd や Dy(ディスプロシウム)等の希土類とともに含まれている。

Pr は磁石としては  $\text{PrCo}_5$  化合物がプラセオジム磁石として存在していたが、現在はNd-Fe-B系磁石の台頭によりほとんど使用されていない。しかしながら、Nd-Fe-B系磁石のように鉄、ホウ素と混ぜ合わせたPr-Fe-B系磁石において、その飽和磁気分極値(1.56 T)はNd-Fe-B系磁石膜(1.61 T)に及ばないものの、図3の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁性化合物(R:Rare Earth)の温度特性<sup>[2]</sup>が示す様に、低温から室温程度においてはNd-Fe-B系磁石と同等以上の異方性磁界を示すことより、高保磁力材料として期待される。

Pr-Fe-B系磁石膜の報告例としては、A.Walther ら<sup>[31]</sup>、井上ら<sup>[32]</sup>、更には山下ら<sup>[33]</sup>により  $130 \text{ kJ/m}^3$  を超える $(BH)_{\text{max}}$  値を有する薄帯の報告がなされている。更にその応用に関しても、山下ら<sup>[33]</sup>によりマイクロシリンダ型モータへの搭載が期待されている。以上のことから、Pr-Fe-B系磁石はNd-Fe-B系と比べて同等もしくはそれ以上の特性が見込まれており、多くの研究者が注目している材料である。

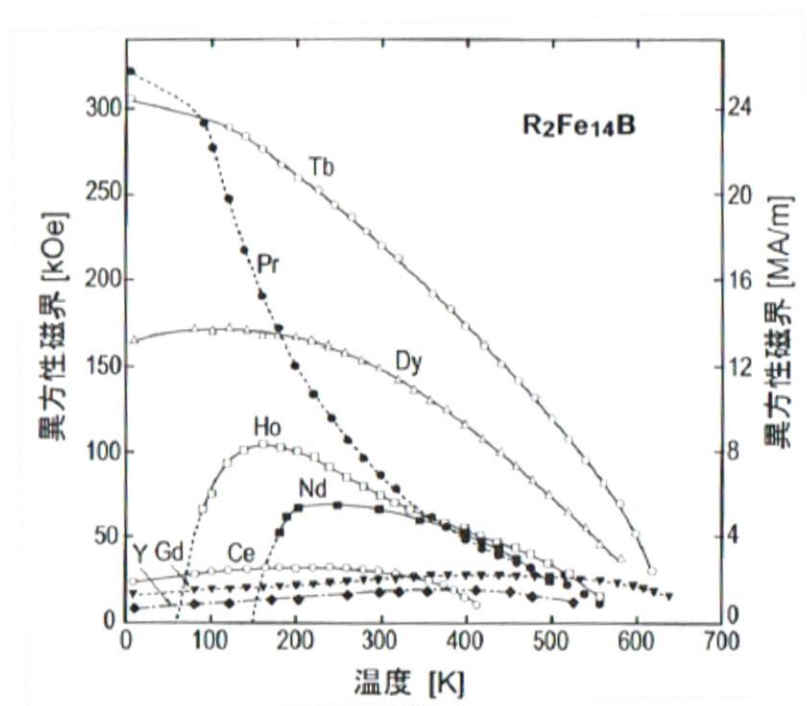


図3  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系化合物における温度と異方性磁界の関係<sup>[2]</sup>

## 1.4 ナノコンポジット磁石

本実験では, PLD 法を用いて Pr-Fe-B /Fe-Co 系ナノコンポジット磁石膜の作製を試みた。ナノコンポジット磁石<sup>[17][34]</sup>は, 現在使用されている磁石の特性を飛躍させる可能性を秘めた磁石である。コンポジットとは複合材料という意味合いがあり, 磁石においてはソフト磁性相とハード磁性相の複合材料として知られている。高い飽和磁気分極値を有するソフト磁性相は保磁力が低いため外部磁界により容易に磁化反転する。しかしながら, ソフト磁性相とハード磁性相がナノレベルで存在し, 隣接していると, ソフト磁性相の結晶粒がハード磁性相の持つ結晶粒の磁化と結びつき, ソフト磁性相の磁化反転をハード磁性相が妨げることで優れた特性をもつ磁石となる。図 4 にナノコンポジット磁石のイメージ図を示す。ナノコンポジット磁石の特徴としては

- ・希土類の使用量の削減が可能である。
- ・高残留磁気分極をもつ。
- ・高エネルギー積をもつ。
- ・中程度の保磁力をもつ。
- ・残留磁気分極の温度依存性が低い。

などが挙げられる。

ナノコンポジット磁石の構造には分散型, 積層型, コアシェル型および針状型などがある。ナノコンポジット磁石においてソフト磁性相の磁気分極がハード磁性相の磁気分極と一体となって振舞うためには, ソフト相の結晶粒径を抑制する必要がある。分散型は現時点ではナノレベルの結晶粒径制御が困難であるのに対し, 積層型は比較的容易に結晶粒径制御ができる。特に PLD 法を用いることで自動的に積層型の磁石膜を作製することができ, 構造制御も比較的容易であるため本研究では積層型のナノコンポジット磁石膜の作製を試みた。

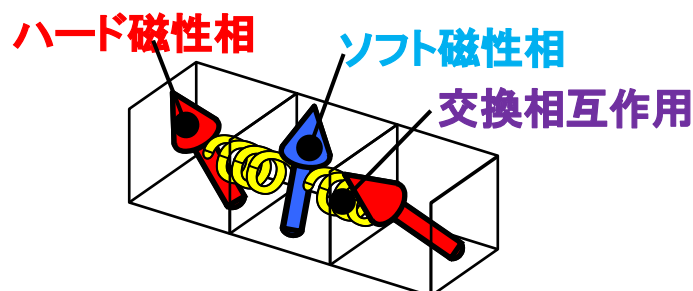


図 4 ナノコンポジット磁石のイメージ図

#### 1.4.1 分散型ナノコンポジット磁石膜

分散型ナノコンポジット磁石膜のモデル図を図 5 に示す。この形態は、ナノコンポジットバルク磁石で主流のものである。上記したようにハード磁性相の存在によってソフト磁性相の磁化反転が妨げる。妨げる力は磁性結晶表面を通して受ける交換相互作用によるものであり、その大きさは結晶粒表面積の増加に伴い大きくなる。一方、磁化反転させようとする力は体積に比例するため、その体積に対して表面積の割合が高くなる「より微細な結晶粒」においてナノコンポジット磁石になる可能性がある。しかしながら、結晶粒径の減少に伴い交換相互作用は顕著になり残留磁気分極は増加するものの、保磁力は減少するため、保磁力の減少を抑制しつつ、高残留磁気分極を達成することが重要となる。この形態を PLD 法で達成する際、いかに結晶粒の微細化を達成するかがポイントとなる。

分散型ナノコンポジット磁石膜については様々な報告がなされており、例えば石曾根らは、ハード磁性相に Nd-Fe-B 相，ソフト磁性相に  $\alpha$ -Fe 相より構成した分散型ナノコンポジット磁石膜を報告している<sup>[35][36][37]</sup>。更に Song らは、ハード磁性相に Sm-Fe-N 相，ソフト磁性相に  $\alpha$ -Fe 相を用いた磁石膜を報告している<sup>[26]</sup>。

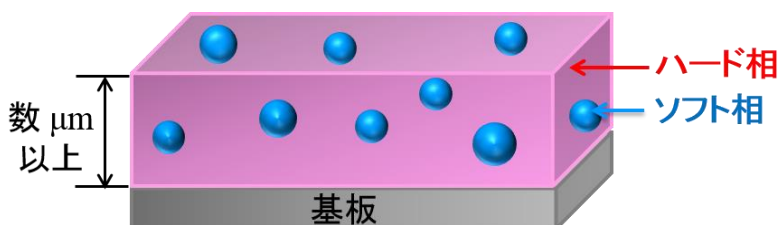


図 5 分散型ナノコンポジット磁石膜のモデル図

### 1.4.2 積層型ナノコンポジット磁石膜

積層型ナノコンポジット磁石膜のモデル図を図 6 に示す。この形態を有する磁石膜の特徴としては、

- ・ 膜厚制御により結晶粒の成長を抑制可能である。
- ・ バッファー層の制御により、各磁性相間の交換結合力を制御可能である。

等が挙げられ、計算機解析と連動して得た積層周期の最適条件を実験として達成容易であると考えられる。この形態を PLD 法で達成する際、課題としては積層構造を破壊するドロップレットと呼ばれる粗大粒子の低減が挙げられる。積層型ナノコンポジット磁石膜については、様々な報告がされている。福永らによると、PLD 法を用い  $\text{Nd}_{2.6}\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  の複合ターゲットで作製した際、残留磁気分極:1.05 T, 保磁力:323 kA/m,  $(BH)_{\text{max}}$ :85.7 kJ/m<sup>3</sup> を有する試料が報告されている<sup>[38]</sup>。また、上川床らは残留磁化:1.1 T, 保磁力:504 kA/m,  $(BH)_{\text{max}}$ :112 kJ/m<sup>3</sup> を有する等方性 Nd-Fe-B/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石膜を報告している<sup>[39]</sup>。

その他の積層型ナノコンポジット磁石膜の作製の報告例として、Sawatzki ら<sup>[40]</sup> は  $\text{SmCo}_5/\alpha\text{-Fe}/\text{SmCo}_5$  の試料の作製を報告し、NIMS のグループは Sm-Co/Fe-Co 異方性積層膜を作製し、575 kA/m 程度の保磁力、254 kJ/m<sup>3</sup> 程度の  $(BH)_{\text{max}}$  を報告している<sup>[41]</sup>。Fe-Pt 系においては、Jiansheng Wang らが保磁力:9.38 kOe( $\approx$ 750 kA/m),  $(BH)_{\text{max}}$ :21.65 MGOe( $\approx$ 172 kJ/m<sup>3</sup>)を有する Fe-Pt/Fe を報告している<sup>[42]</sup>。

更に NIMS のグループは Nd-Fe-B/Ta/Fe-Co 異方性積層膜を作製し、1100 kA/m 程度の保磁力、486 kJ/m<sup>3</sup> 程度の  $(BH)_{\text{max}}$  を報告している<sup>[16]</sup>。

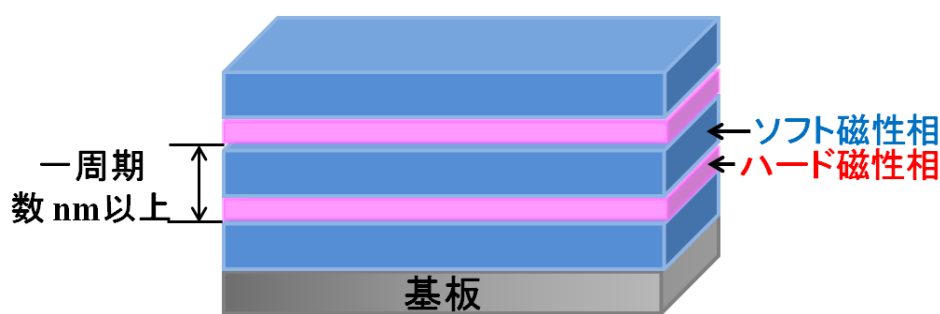


図 6 積層型ナノコンポジット磁石膜のモデル図

## 1.5 本研究の目的

先にも述べたように電子機器の小型化，高性能化志向に伴い，その内部に使用される永久磁石の小型化，高性能化が望まれている。本研究では、近年注目されている MEMS への応用を鑑みた等方性厚膜磁石を、高真空環境下で数 10  $\mu\text{m/h}$  以上の高速成膜が可能な PLD 法を用いて作製した。具体的には第 3 章では、微細構造を制御する事により、テンパックスガラス基板上に 100  $\mu\text{m}$  以上の R (Nd or Pr) -Fe-B 系厚膜磁石の作製を試みた。第 4 章では、試料中の多量な希土類含有量の低減を目指すと共に、Si 基板上でのマイクロ着磁を世界に先駆け実現するために、ガラス下地層の開発に取り組み、第 5 章として、試料の残留磁気分極の向上に対し、ハード磁性相に Pr-Fe-B，ソフト磁性相に Fe-Co 系磁性膜を組み合わせたマルチターゲットを用い、積層型ナノコンポジット厚膜磁石の作製を検討した。

## 参考文献 (第 1 章)

- [1]太田恵造, “磁気工学の基礎 I”, (株)共立出版, pp.2-5 (1973).
- [2]佐川真人 編, “永久磁石－材料科学と応用－”, (株)アグネ技術センター p.15, p.19, p.36, p.221 (2007).
- [3]T. Mishima, Ohm, **19**, 353 (1932).
- [4]加藤与五郎, 武井武, 電気学会誌 **53**, p.408(1933).
- [5]岩間義郎 編, “磁気工学講座 3”, 丸善, p.2, (1976).
- [6]J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. Ooeterhaut, *Philips Tech. Rev.*, **13**, 194, (1952).
- [7]G. Hoffer and K. J. Buschow, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-2, 487 (1966).
- [8]K. J. Strnat, *Cobalt*, **36**, 133 (1967).
- [9]Y. Tawara and H. Senno, *Jpn. J. Appl. Phys.*,**12**, 761 (1973).
- [10]堀内陽介, 萩原将也, 小林忠彦, 桜田新哉, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **63**, No.13 (2014).
- [11]M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083 (1984).
- [12]J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.*, **55**, 2078 (1984).
- [13]金子裕治, “444 kJ/m<sup>3</sup> 超高性能磁石の開発”, 日本応用磁気学会誌, **24**, pp.13-18 (2000).
- [14]S. Sugimoto, *Proc. of the 21st Workshop on REPM and 25 Their Appl.*, pp. 103- 105, (2010).
- [15]JMD Coey and H. Sun, *J. Magn. Mag. Mater.*, **87**, pp. L251-L254 (1990).
- [16]W. B. Cui, Y. K. Takahashi and K. Hono, *Adv. Mater.* **24**, pp. 6530–6535 (2012).
- [17]杉本諭 執筆担当, “ナノ構造磁性体”, (株)共立出版, p.231, p.247 (2010).
- [18]山下慎次, “希土類-Fe-B 異方性スパッタリング薄膜磁石の開発とミリサイズモータへの応用に関する研究”, (1993).
- [19]T. Araki and T. Honda, 電気学会マグネティクス研究会, MAG-97-70, pp. 7-10 (1997).
- [20]N. M. Dempsey, A. Walther, F. May and D. Givordet, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **90**, 092509 (2007).
- [21]T. Kotouge, T. Fujita, Y. Tanaka, M. Uehara, K. Kanda, Y. Higuti, and I. Maenaka, 電気学会マグネティクス研究会, MAG-12-170,7 (2012).
- [22]榎智仁, 杉本諭, 籠谷登志夫, 猪俣浩一郎, 明渡純, 電気学会マグネティッ

- クス研究会, MAG-03-171 (2003).
- [23]G. Rieger and J. Wecker, *J. Appl. Phys.*, **87**, 5329 (2000).
- [24]Gan Jo Ann, and Berndt C. C. , *Surface & Coatings Technology*, **205**, pp.4697-4704 (2011).
- [25]F. J. Cadieu, R. Rani, X. R. Qian and L. Chen, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6247 (1998).
- [26]J. M. Song, M. Nakano, N. Ogawa and H. Fukunaga, *J. Appl. Phys.*, **87**, 6585 (2000).
- [27]B. M. Khurram, A. Shahid, B. Shazia, S.Hassan, *Journal of Applied Research and Technology* , **14**, pp.287-292(2000).
- [28]M. Nakano, R. Katoh, H. Fukunaga, S. Tutumi and F. Yamashita, *IEEE Trans. Magn.*, **39**, pp.2863-2865 (2003).
- [29]水野光国, 山本辰美, 森英利, *医機学*, **81**, No.3 , pp. 181-187(2011).
- [30]藤原良元, 進士忠彦, 上原稔, 堀充孝, 藤原関夫, *2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集*, **A03**, p. 5-6(2012).
- [31]A. Walther, C. Marcoux, B. Desloges, R. Grechishkin, D. Givord, N. M. Dempsey, *J. Magn. Mag. Mater.* , **321**, pp.590-594 (2009).
- [32]A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **36**, pp.962-971(1995).
- [33]F. Yamashita, S. Nishimura, O. Kobayashi, M. Itoh, M. Nakano, H. Fukunaga and K. Ishiyama, *J. Apple. Phys.* **109**, pp.07A712-1-07A712-3 (2011).
- [34]町田憲一, ”レアアースの最新技術動向と資源戦略”, シーエムシー出版, pp.57-58., (2011).
- [35]石曾根昌彦, 加藤宏明, 宮崎照宣, 新藤幹夫, 佐久間昭久, 本河光博, *日本応用材料学会誌*, **23**, pp.1105-1108 (1999).
- [36]石曾根昌彦, 野村拓哉, 加藤宏明, 宮崎照宣, 本河光博, *日本応用磁気学会誌*, **24**, pp.423-426 (2000).
- [37]加藤宏明, 石曾根昌彦, 宮崎照宣, 小山佳一, 野尻浩之, 本河光博, *日本応用磁気学会誌*, **25**, pp.675-678 (2001).
- [38]H. Fukunaga, M. Nakano, Y. Matsuura, H. Takehara and F. Yamashita, *J. Alloys Compd.* , **408**, pp.1355-1358 (2006).
- [39]H. Fukunaga, T. Kamikawatoko, A. Tou, M. Nakano, T. Yanai and F. Yamashita, *IEEE Trans. Magn.* , **48**, pp.3154-3157 (2012).
- [40]S. Sawatzki, R. Heller, C. Mickel, M. Seifert, L. Schultz and V. Neu, *J. Appl. Phys.* **109**, 123922 (2011).



- [41]J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* , **86**, pp.122509 - 122601 (2005).
- [42]J. Wang, B. Yang, W. Pei, G. Qin, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, *J. Magn. Mag. Mater.* , **345**, pp.165-170 (2013).

## 第2章 R(Nd or Pr)-Fe-B 系厚膜磁石の作製手法ならびに

### 試料の特性評価と観察手法

#### 2.1 レーザの原理

レーザー(LASER)<sup>[1]</sup>とは、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiationの頭文字をとったもので、直訳すると「誘導放出による光の増幅」となる。その名の通りレーザーは、一般的に外部よりエネルギーを与えて放出を起こす誘導放出を利用している。レーザーは指向性、収束性、単色性に優れており、レーザー発振機を用いて人工的に作られる光である。レーザーアブレーションとは、レーザー光を固体に照射した際、レーザーの照射強度がある大きさ(しきい値)以上になると、固体表面で、熱的、光化学的および力学(機械)的エネルギーに変換され、その結果、中性原子、分子、正負のイオン、ラジカル、クラスタ、電子、光(光子)が爆発的に放出され、固体の表面がエッチングされるプロセスであり、産業応用、医学応用、理化学研究の面で注目されている。レーザーの誘導放出を起こすのに重要となるのが反転分布状態である。反転分布とは、低いエネルギー準位にある原子数よりも高いエネルギー準位にある原子数が多い状態のことであり、光や電気、化学エネルギーを与えることで作り出せる状態である。光励起の場合、反転分布を生じさせた媒質中を、その準位間のエネルギー差に相当する振動数の光が伝搬するとき、励起誘導放出が起こり、光が増幅され、レーザー発振に至る。ただし、媒質の単位長当たりの増幅度は小さいため、レーザー発振を起こさせるためには著しく長い媒質が必要となる。しかしながら、実際にそのような媒質をレーザー発振器に搭載させるのは困難であるため、短い媒体の両端に反射鏡を置いて光を媒質中で往復させることで媒質との作用長を長くする仕組みが取り入れられている。

さらに、レーザーの特徴をまとめると、以下のようなものが挙げられる。

- ・単色性

レーザーの波長は媒質の材料によって決まり、単一波長が狭い範囲の光である。可視光領域では、波長は色を表すためレーザーは単色光となる。

- ・コヒーレンス

コヒーレンスとは、同じ波長の光波が同位相にある性質をいう。励起誘導

放出は、入射光と同一波長，同一位相を持っているために，レーザ光はコヒーレンス性を持つと言える。

・指向性・収束性

一般的な蛍光灯のように全方向に拡散する光に対し，レーザ光は広がり少なく，一方向に直線状に進む。そして，レンズで集光すれば太陽光の何百倍ものエネルギーが得られる。これらのことから，レーザは，指向性，収束性に優れた光であることが了解される。

上記のような特徴を持つため，レーザは様々な分野に応用されている。加えてレーザは媒質の種類によって，気体レーザや固体レーザ，半導体レーザ，その他のレーザに分類される。これらのレーザはそれぞれ特徴が異なるため，その用途に応じて使い分けられている。表 2.1 にレーザの種類・用途例を示す。

表 2.1 レーザの種類と使用用途例

レーザの種類	媒質	使用用途例
気体(ガス)レーザ	He-Ne 希ガスイオン 金属蒸発 CO <sub>2</sub>	材料加工，直線計測 ディスプレイ，位置検出 各種標準機としての応用 バーコードリーダー
固体レーザ	ルビー ガラス Nd:YAG	材料加工，IC のパターンニング 医療分野，核融合
半導体レーザ	GaAs InGaAsP	ファイバ通信 情報計測，情報処理
液体レーザ	有機色素分子	分光，医療研究

## 2.2 Nd:YAG レーザとその特徴

本研究では表 2.1 の固体レーザの例で示した Nd:YAG レーザを用いた。YAG とは，イットリウム(Y)，アルミニウム(Al)，ガーネット(Ga)の頭文字をとったもので，Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> のガーネット結晶体に約 1 %のイットリウムを Nd イオン(Nd<sup>3+</sup>)で置換したものをレーザ媒質として用いたレーザ結晶であり，Nd:YAG レーザと言われる。Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 結晶は，作製が困難であるという欠点を持つものの，熱的，光学的，機械的に優れた性質を持つ。

表 2.2 本研究で使用した Nd:YAG レーザの仕様

Wavelength	355 nm
Maximum Pulse Energy	400 (mJ/pulse)
Maximum Repetition Frequency	30 Hz
Pulse Width	2～3 ns

Nd:YAG レーザは 3 つのエネルギー準位を利用した 3 準位レーザとは異なり、更にもう 1 つのエネルギー準位を利用した 4 準位レーザである。3 準位レーザは、基底準位がレーザの下準位としているため、基底準位に存在する多くの原子すべてを励起状態に誘導しなければ発振が困難である。しかしながら、4 準位レーザは励起誘導放出した後の準位がレーザの下準位ではないため、反転分布状態を保つことが容易であることから、3 準位レーザに比べ、ポンピング入力に対する出力が大きく、発振効率も高い。その他の長所としては、固体レーザであるためメンテナンスが容易であること、小型化が可能であることが挙げられる。

Nd:YAG レーザの発振長は基本波長 1064 nm であるものの、レーザ光を非線形光学結晶に通すことで基本波の 1/2(532 nm)、1/3(355 nm)、1/4(266 nm)などの短い波長のレーザ光に変換できる。

本研究で使用した Spectra Physics 社のレーザの仕様を表 2.2 に示す。

## 2.3 レーザアブレーションとその応用

高出力レーザは、その高いエネルギーを利用して材料加工(切断、溶接、穴あけ、表面改質等)に利用されている。これは、前述のレーザアブレーションを利用したものである。レーザアブレーションの歴史をたどると、1960 年にルビーレーザが発明されたことに端を発する。そして、現在、レーザ装置の進展に伴い、様々な分野で用いられている。

以下にレーザアブレーションの応用を示す。

- (1) 微細加工：穴あけ、切断など。
- (2) 薄膜形成：蒸発（放出）粒子の堆積。
- (3) 超微粒子の創成：蒸発（放出）物からの創成。
- (4) 元素分析：レーザ光をマイクロプローブにした元素分析。
- (5) 短波長光発生：プラズマからの真空紫外光（X 線）の発生。
- (6) レーザ核融合：爆縮反応。

このように、レーザアブレーション技術は産業応用分野、医学応用分野など著しく広範な分野で利用されている。本研究の厚膜磁石の作製方法は、レーザアブレーションによる堆積を利用し、「優れた組成転写」など多くの長所を持つ成膜技術であり、注目されている技術の一つである。

## 2.4 PLD 法の原理とその特徴

本研究の作製法として PLD 法を用いた。図 2.1 にターゲット面と基板面を平行にして行うオンアクシス(on-axis)法の原理図を示す。PLD 法では、高エネルギーのレーザ光を集光した後、固体ターゲットに照射することにより、ターゲット表面から原子や分子、イオンなどをプラズマ状態で放出させる。その放出された物質などからの光で形成される半球状や柱状の発光領域はプルームと呼ばれ、その際、放出された物質を基板に付着、堆積させる。

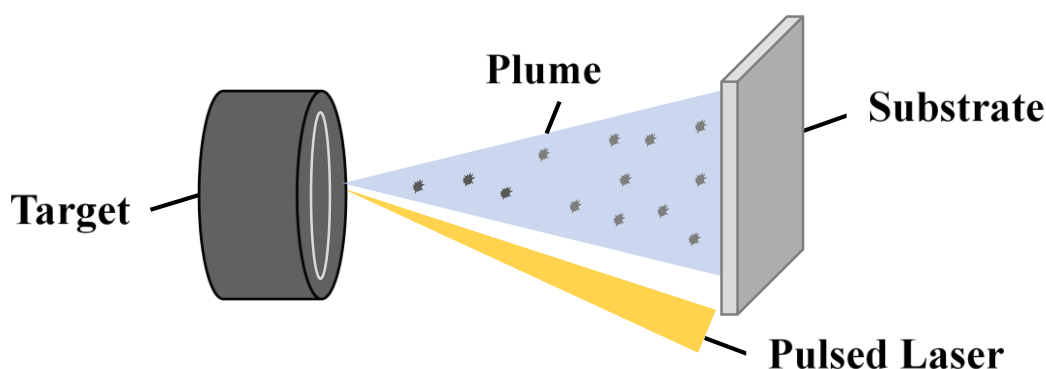


図 2.1 PLD 法の原理モデル図

PLD 法では以下のような利点が知られている。真空蒸発やスパッタリング法では成膜する際にある程度ガス圧が限定されるのに対し、PLD 法では成膜に必要なエネルギーをレーザ光により真空容器内の外部から注入するため、真空中から高ガス圧領域まで幅広く成膜できる。更に、外部からエネルギーを注入することは、真空容器内部に必要な装置が少なく済み、比較的簡単な装置のみで成膜が可能となる。PLD 法は光励起種を利用してターゲットから削り取った微小部分がそのままの組成比でプラズマとなり放出され、それが付着、堆積し成膜される。希土類磁石ターゲットにおいて、レーザのエネルギー密度を数  $\text{J}/\text{cm}^2$  程度において作製した磁石膜の組成(比)ずれが少ないことが知られている。その特徴をまとめると、

- ・外部からエネルギーを注入するため、装置を比較的簡素にできる。
- ・内部ガス圧に関係なく成膜が可能である。
- ・ターゲット組成と作製した膜の組成(比)ずれが少ない。
- ・成膜条件を制御しやすい。
- ・スパッタリング法と比較して高い成膜速度が実現可能である。

となり、PLD 法は成膜技術として 1 つの優れた方法である。その一方で、形成面積が狭いことや膜厚にばらつきが生じるといった短所も併せ持っている。更に、成膜時に生じる問題として、ドロップレットと呼ばれる粒子の生成がある。そのサイズは最大で数  $\mu\text{m}$  程度に達し、膜の平坦化や組成転写に問題を生じさせることが知られている。磁石膜(厚膜磁石)をデバイスへ応用する際、ドロップレットによる表面の凹凸が磁束の分布を生じさせる原因となる。ドロップレットを取り除く方法として、ターゲット面と基板面を垂直に配置して成膜するオフアクシス(off-axis)法やターゲットと基板の間に遮断板を設置し、さらにチャンバ内部にガスを導入して成膜を行うエクリップス(eclipse)法などの成膜方法が提案されている。以上のように PLD 法はいくつかの成膜法が検討されているものの、本研究においては、エネルギー密度を制御し、ドロップレットの量やサイズとの関係も観察しながら、オンアクシス法を用い成膜した。

## 2.5 レーザの集光条件の制御

Defocus rate(*DF rate*)の定義式を式 2.1 に示しており、本研究室では近年、ターゲットに照射するレーザの集光条件の変化における試料の磁気特性・表面形態の制御が報告している<sup>[2]</sup>。具体的には、集光レンズとターゲットの間の距離(ターゲット距離)を制御し、集光レンズの焦点距離を限りなく近づけスポットサイズを小さくする(*DF rate*=0)成膜法は、ターゲット距離と焦点距離をずらし(*DF rate*≠0)成膜する方法に比べ、組成転写性の劣化や成膜速度の低下を招くものの、表面平滑性の向上及び微細構造の構築に有利、その結果に伴う比較的優れた磁気特性の発現が期待される方法である。図 2.2 にこの手法の概略図を示す。

本研究では下式で定義する *DF rate* を 0~0.3 と変更して実験を行った。

$$DF\ rate = \frac{(TD - FD)}{FD} \quad (2.1)$$

ここで *TD* はターゲットから集光レンズまでの距離、*FD* は集光レンズの集光距離である。

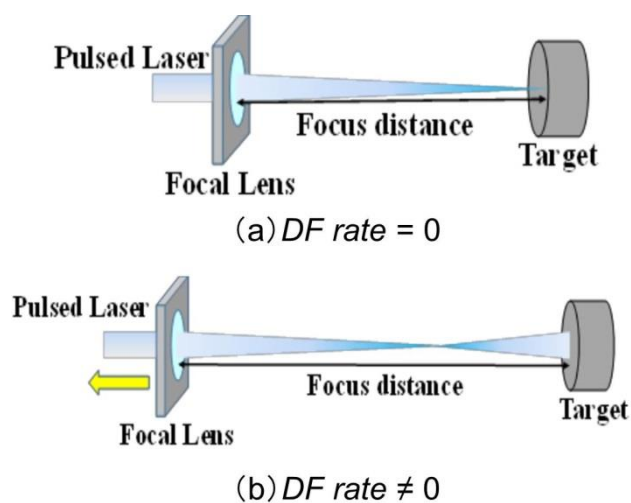


図 2.2 集光レンズの位置による  $DF\ rate$  の概略図

## 2.6 積層膜と複合ターゲットの応用

本研究においてはハード磁性相とソフト磁性相が交互に積層された試料を作製するにあたりハード磁性材料とソフト磁性材料の複合ターゲットを使用している。積層型磁石膜の作製には、ハード磁性材料の  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x = 2.2, 2.4$ ) ターゲットにソフト磁性材料の Fe-Co (飽和磁気分極 = 2.45 T) を組み合わせたものを複合ターゲットとして用いた。レーザを照射するターゲット表面全体におけるソフト相 (Fe-Co) の割合は、図 2.3 に示すように薄板を  $36^\circ$  (10 %) として実験を行った。

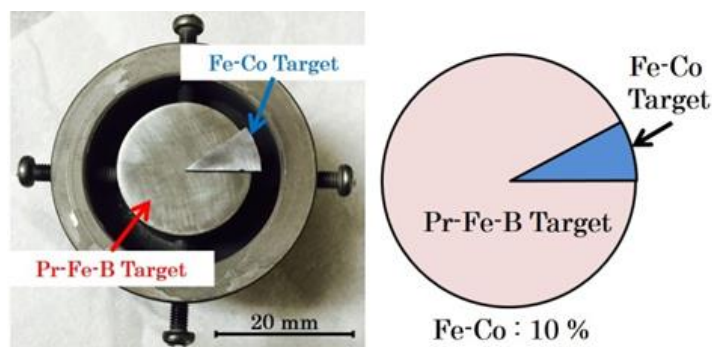


図 2.3 複合ターゲットの画像( $\text{Pr}_{2.4}\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_{66}\text{Co}_{34}$ )

## 2.7 成膜に用いた装置

図 2.4 に実験装置の構成図を示す。真空チャンバには円筒形ステンレス製容器を用い、真空排気には主排気ポンプとしてターボ分子ポンプをチャンバ下部に取り付け、補助排気ポンプとしてロータリーポンプを用いた。この排気系における真空度は、24 時間以上の排気により  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa 程度が得られるが、実際には実験の効率を考慮し、6 時間以上の排気により  $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-5}$  Pa の真空度とした後に成膜した。真空度の測定には、 $1 \sim 1 \times 10^{-1}$  Pa の範囲で測定可能なピラニー真空計と  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-6}$  Pa の範囲で使用可能な電離真空計の 2 種類を用いた。

レーザ光源としては、Nd:YAG レーザを用い、全反射ミラーで 1 度レーザの光路を変更した後、球面平凸レンズ(焦点距離  $f = 700$  mm)で集光し、レーザの波長に合わせ 355 nm の光の反射防止コーティングが施されている合成石英窓よりレーザをチャンバ内に導入した。

チャンバ内部では、レーザ光をターゲットに対し  $45^\circ$  の角度をなしてターゲットに照射し、ターゲットと平行に置かれた基板上に薄膜を作製した。その際、局所的なアブレーションを避けるために、ターゲットは回転導入器を利用することにより回転できる構成にした。

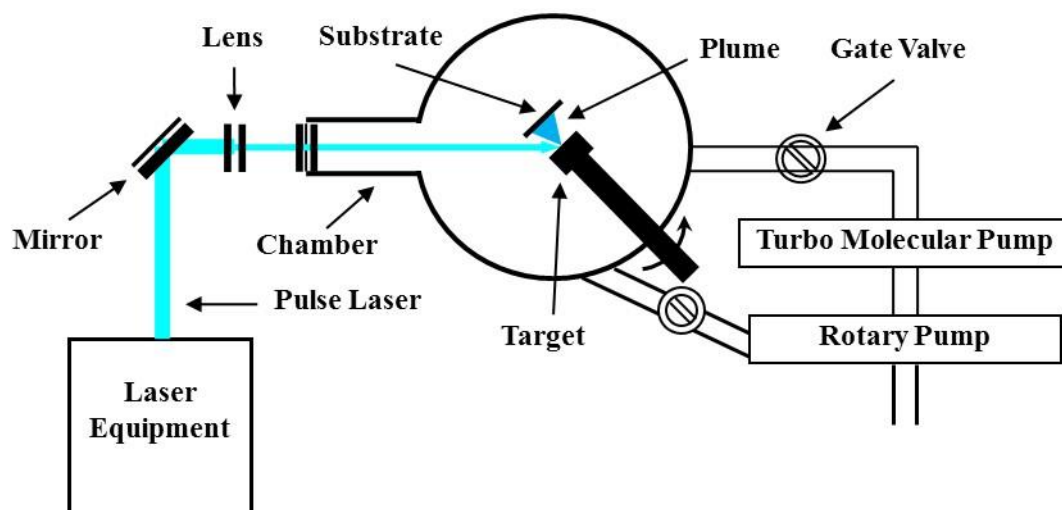


図 2.4 実験装置の構成図



## 2.8 赤外線加熱炉を用いた熱処理法

PLD 法により作製した R-Fe-B 系膜はアモルファス状態であるため、磁石膜を結晶化させるために熱処理を施す。そこで、本研究では赤外線加熱炉を利用したポストアニーリング (Post Annealing) 法を採用した。本研究で用いた PA(Pulse Annealing) 法の装置には図 2.5 に示すような赤外線加熱炉を用いた。この際、熱処理装置には定格出力 8 kW の赤外線イメージ炉を用いた。更に、試料は赤外線イメージ炉内部にある透明石英管に挿入し、石英管内をロータリーポンプ、ターボ分子ポンプを用いて真空排気した。通常熱処理方法と本研究で用いた PA 法のヒーティングパターンのイメージを図 2.6 に示しており、通常熱処理方法だと数 100 K/min 程度の昇温時間が必要なのに対して、PA 法は試料を短時間で熱処理することが可能である。赤外線イメージ炉の内側には金めっきが施されており、赤外線を反射して外に逃がさないようにしている。さらに、試料を入れる石英管は透明であるため赤外線を吸収せず、試料のみが赤外線を吸収して効率を高めている。パルス熱処理は極めて短時間の熱処理であり、熱電対が温度上昇に追従できず温度測定が困難であるため赤外線加熱炉出力を 100% 一定とし、熱処理のパラメータとして時間のみを変化させた。表 2.4 に温度制御装置とパルス熱処理の熱処理条件をそれぞれ示す。

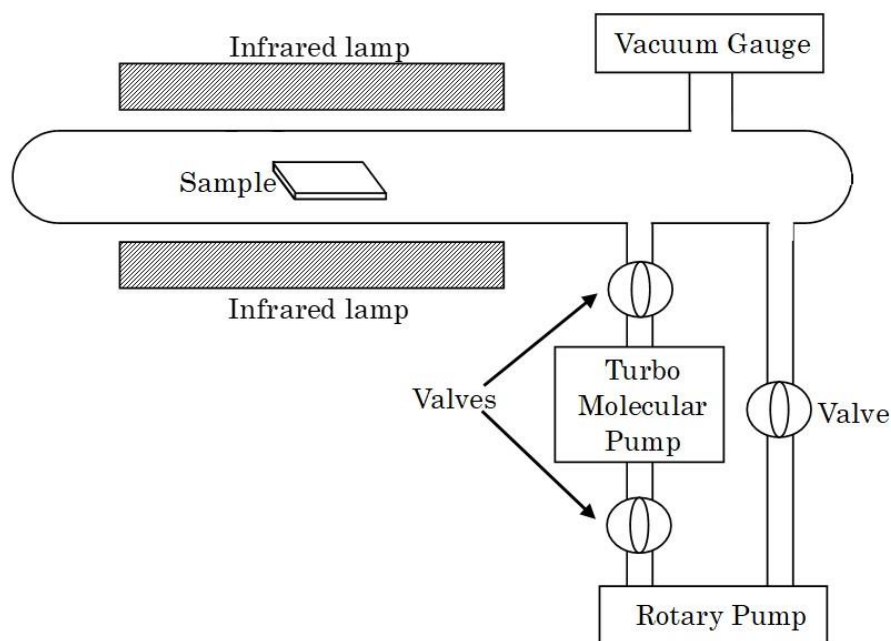


図 2.5 熱処理装置

表 2.4 パルス熱処理における熱処理条件

Heating furnace output factor	100 %
Annealing time	2.0～2.1 sec
Atmosphere	$2\sim6\times10^{-4}$ Pa

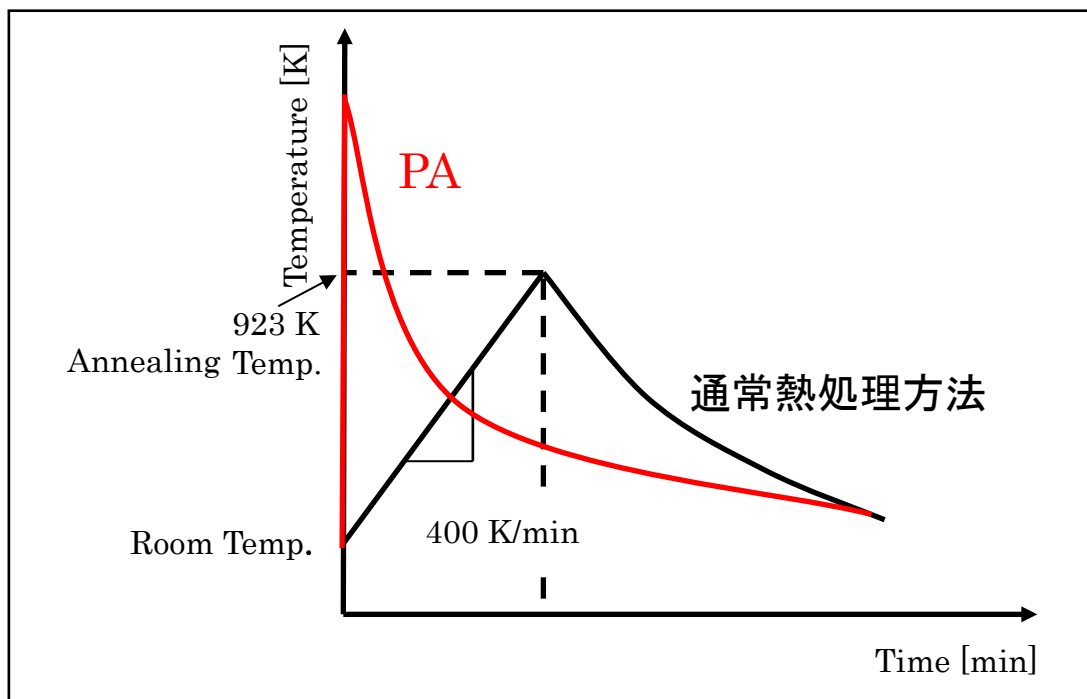


図 2.6 パルス熱処理のイメージ図

## 2.9 VSM を用いた磁気特性の測定

磁気特性の評価には、振動型磁力計(VSM : Vibrating Sample Magnetometer)を使用し、J-H ヒステリシスループを測定した。図 2.7 に J-H ヒステリシスループの測定装置を示す。本研究で用いた VSM の磁気分極測定は試料を約 80 Hz の低周波で振動させ、試料から生じる磁界による検出コイル内の磁束変化をファラデーの電磁誘導の法則により交流信号に変換する方法である。交流電圧信号は、磁気分極の大きさに比例することから、磁気分極の大きさは標準試料を用い決定することができる。4 つある検出コイルは試料の磁気分極による励起電圧を足し合わせると共に電磁石の磁界変化による励起電圧を打ち消すように接続されており、これによって試料の磁気分極によって発生した交流信号のみを測定することができる。本研究では VSM を用いて J-H ヒステリシスループを測定することにより、保磁力の評価ならびにヒステリシスループの形状を比較した。

加えて、VSM で磁気特性を測定した際、磁気分極値の単位は emu となっている。この値を T 表記へと変換する際に磁石膜の体積を求める必要がある。

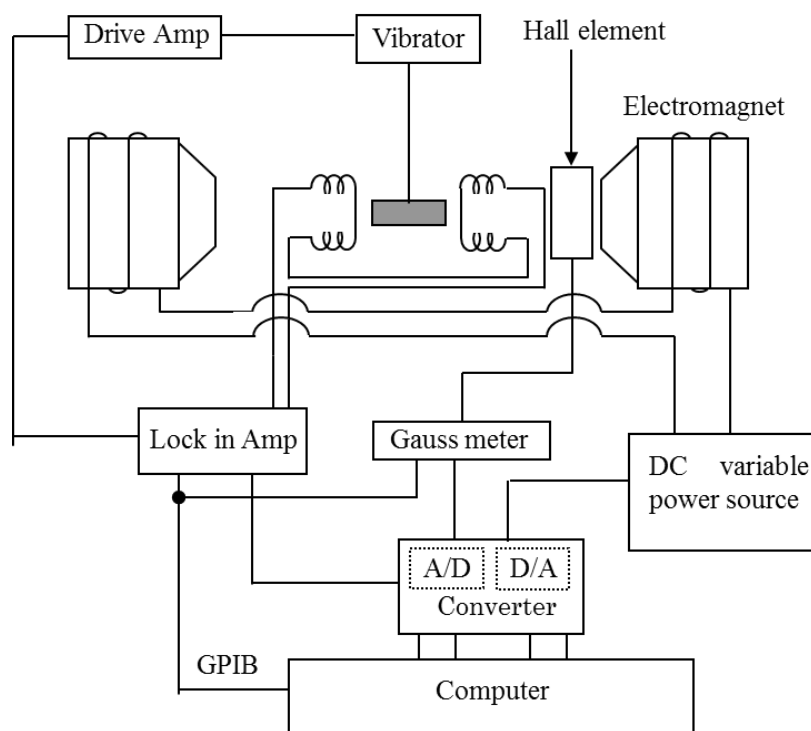


図 2.7 VSM を用いた J-H ループ測定装置

## 2.10 SEM による表面形態の観察

SEM(Scanning Electron Microscope)は試料表面を電子線で走査し、放出される2次電子を測定することにより、試料表面の拡大像を高倍率で得る装置である。図2.8にその原理を示す。試料表面に20 kV程度の電圧で加速された電子線を照射すると、試料表面から2次電子が放出される。その量は試料面の凹凸により変化するため、凸部分の方が2次電子の発生量が多くなる。それをディスプレイ用の信号に変換することで、凸部分が明るく凹部分が暗い像をディスプレイ上に表示する(図2.8参照)。特徴として、焦点深度が深く凹凸の激しい試料でも鮮明な像が得られる点が挙げられる。しかしながら、2次電子の発生量が電子線の入射角に依存しているため、エッジ部分では2次電子の発生量が著しく大きく、極めて明るい像になるなど観察時に注意が必要となる。

更に、導電率が小さい(抵抗率の大きい)試料をSEMにより観察する際は、試料表面に電荷が蓄積(チャージアップ)され、正常なSEM像が得られないため、金属やカーボンなど導電性のある物質を試料に蒸着し、導電性を確保する必要がある。本研究では、日立ハイテック社製のS-3000H型走査型電子顕微鏡(分解能:3.0 nm, 倍率:15~300000倍)を用い、試料表面の形態を観察した。

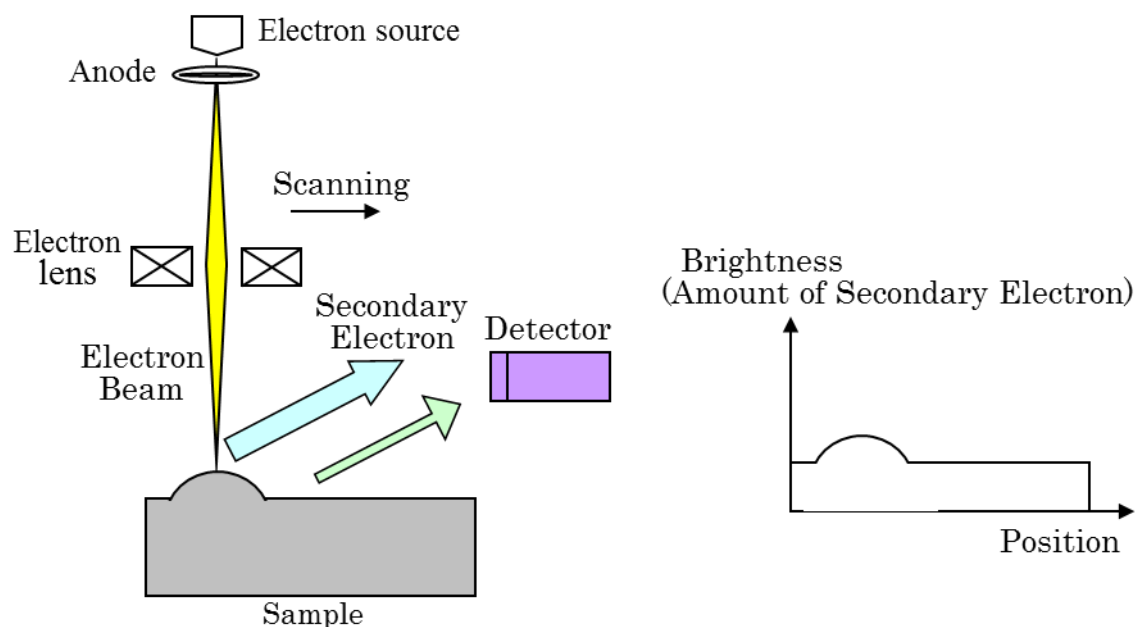


図 2.8 SEM の原理図

## 2.11 エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)による組成分析

エネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, 以後 EDX と記す) は, 検出器の取り付けに幾何学的な制限がないので, 多くは SEM と併用されている。分析時のプローブ電流が小さくて済むといったことが挙げられる。実際に使用する場合は, SEM を使用して試料に電子線を照射した際に二次電子と共に放出される X 線を検出することにより, 表面の微小領域の組成を定性ならびに定量分析する装置である。放出される X 線の波長は照射された物質によって固有であるため特性 X 線と呼ばれており, 特性 X 線の波長を分析することにより元素の定性分析ができる(図 2.9 参照)。更に, 各々のエネルギーについて強度を測定し, 標準強度と比較することにより定量分析ができる。

本研究では, 日立ハイテック社製の S-3000H 型走査型電子顕微鏡(分解能:3.0 nm, 倍率:15~300000 倍)ならびに EDAX ジャパン社製の Genesis GX2(検出素子有効面積:10 mm<sup>2</sup>, 分解能:132 eV 以下)を用い, 試料の組成を分析した。試料の組成は, 試料の計 9 ヶ所を倍率 80 倍で測定し, その平均を膜組成として評価した。

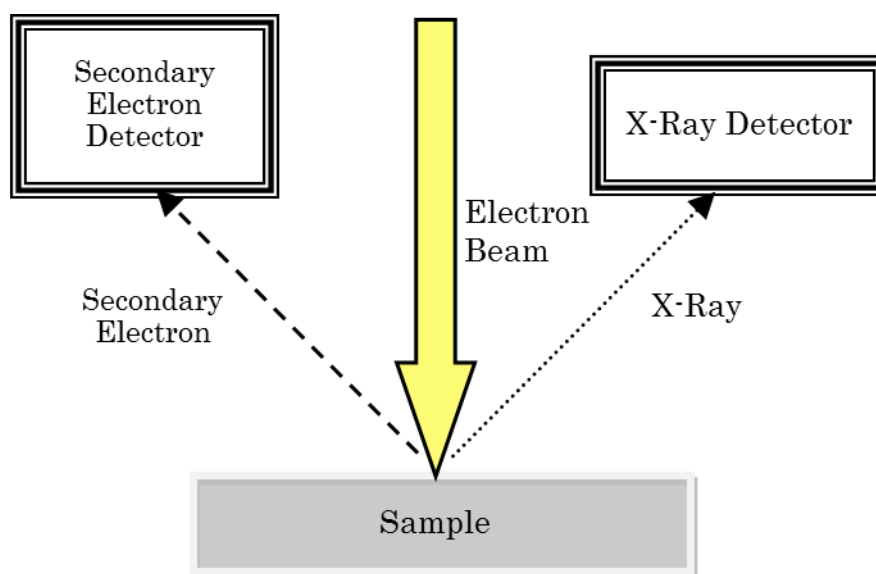


図 2.9 SEM・EDX の原理図

## 2.12 X線回折による結晶構造の観察

X線回折法を用いて結晶構造を観察した。この手法は試料を非破壊で解析する簡便な方法として知られている。X線回折の原理図を図2.11に示す。物質に電圧を加え励起させると、励起状態から基底状態に戻るときに電磁波が放出される。その中で $0.01\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の波長のものをX線と呼ぶ。一般的にX線回折の管球にはCu, Co, Fe, Cr, Mo等のK系列線が用いられ、このX線を試料に反射させ、検出器を用いディテクトする。検出器では、例えば①と②のX線の波長が強めあう時にだけ検出されるようにする。すなわち、経路①と②の差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍になる時にだけ検出される。これを式で表すと2.2式となり、Braggの条件式と呼ばれる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.2)$$

( $\lambda$ : X線の波長  $d$ : 格子面間隔  $\theta$ : 入射角)

本研究では対陰極にCuを用いたため放射されるX線の波長 $\lambda$ は $1.5405\text{ }\text{\AA}$ である。更に、 $d$ は物質の結晶構造によって決定する格子定数であり、それぞれの物質によって異なるためX線の入射角( $2\theta$ )を測定し、回折ピークが得られた角度と結晶構造の回折角度とを比較することで、物質ならびに結晶構造を同定した。図2.11にX線回折の概要図を示す。

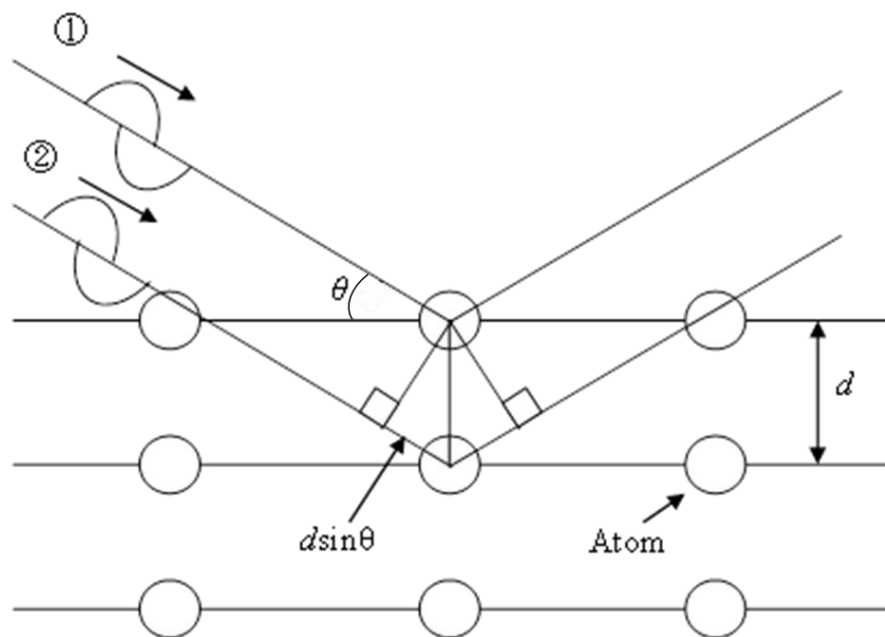


図 2.11 X線回折の概要図

### 2.13 膜厚の評価方法

PLD 法により作製した膜は，ドロップレットが多く存在し，表面が比較的粗いため，スパッタリング法で作製した膜などの膜厚測定に用いられる表面粗さ計では，その測定が困難である。そこで作製した膜の膜厚評価方法として，マイクロメータによって、膜厚を評価した。図 2.12 に示すように，測定子の先端球が 0.3 mm のマイクロメータを用い，5 mm 角基板上 25 点を測定し，平均したものを膜厚とした。

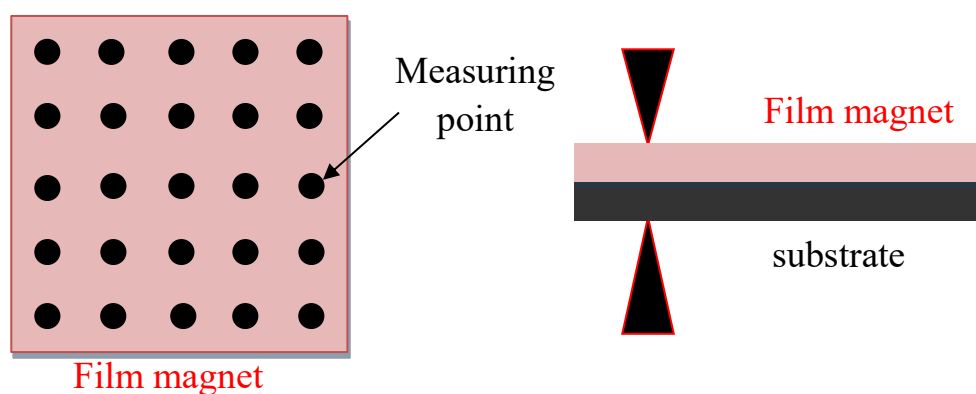


図 2.12 マイクロメータを用いた膜厚評価方法(5 mm 角基板)

## 参考文献（第 2 章）

- [1] 黒澤宏, “レーザの基礎の基礎”, (株) オプトロニクス社, pp.101-105 (2003).
- [2] M. Nakano, K. Fujiyama, T. Yanai, M. Itakura and H. Fukunaga, *IEEE Trans. Magn.*, **51**, 2102604 (2015).



## 第3章 非金属基板上に成膜した R-Fe-B 系厚膜磁石の開発

### 3.1 シリコン基板上に作成した Nd-Fe-B 系磁石膜の破壊現象

表 3.1 物質の線膨張係数

物質	線膨張係数( $10^{-6}/\text{K}$ )
Nd	9.6
Pr	6.7
シリコン	2.6
テンパックスガラス (TEMPAX Float, Schott AG)	3.3

中野らは MEMS デバイスへの希土類系厚膜磁石の応用を鑑み、エッチング等の微細加工が容易なシリコン(Si)基板上へ PLD 法を用いた磁石膜の作製を検討してきた<sup>[1]</sup>。シリコン基板上に Nd-Fe-B 系磁石膜を成膜した際、Nd の含有量が 15 at.%以下の領域において、数  $\mu\text{m}$  程度の薄い膜厚領域においても熱処理後に磁石膜がシリコン基板から剥離、もしくはシリコン基板の破壊といった破壊現象を観察している。基板の破壊は表 3.1 に示すように Nd-Fe-B 系厚膜磁石とシリコン基板の線膨張係数の差によって生じる熱応力により破損が生じと考えられる。また、密着性向上には基板と膜の間に十分な酸素の存在が重要であることが確認された<sup>[2]</sup>。

### 3.2 非金属基板上に作成した Pr-Fe-B 系磁石膜

本研究では Nd と同様、シリコンと 2-14-1 系厚膜磁石の間の線膨張係数である Pr 元素(表 3.1 参照)に着目した。Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相は、室温での飽和磁化値は 1.56 T であり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の値(1.61 T)に比べ低いものの、結晶磁気異方性定数( $K_u=6.8 \text{ MJ/m}^3$ )は、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相( $K_u=4.5 \text{ MJ/m}^3$ )に比べ 1.5 倍程度の値を有する事で知られている<sup>[3]</sup>。更に Pr が粒界層や三重点、シリコン基板と磁石膜の界面に形成された際、Pr の線膨張係数が Nd に比べシリコン基板に近い値であるため、機械的破壊現象の抑制にあたり、希土類含有量の低減に有利であると考えられる。

加えて、デバイス応用を考えた際、厚膜磁石を効率的に使用するために微細着磁が有効であることが知られている。図 3.1 にレーザを用いた微細着磁プロセ

スの例を示す。微細着磁をする際、基板の熱伝導率が着磁幅に影響することが知られており[4]、シリコン基板(168 W/(m/K))に比べて熱伝導率が低いテンパックスガラス基板(TEMPAX Float, Schott AG : 1.2 W/(m/K))への成膜を試みた。本研究において取り扱うテンパックスガラス基板においては、シリコン基板と比べて、熱膨張係数は近い値をとるものの、結晶質のシリコンに対し、ガラスがアモルファス構造を有することから、異なる破壊現象が予想され、更にテンパックスガラスの 80 %以上は  $\text{SiO}_2$  であることから界面に十分な酸素が存在するため、密着性は強く、剥離は生じないことが予測される。

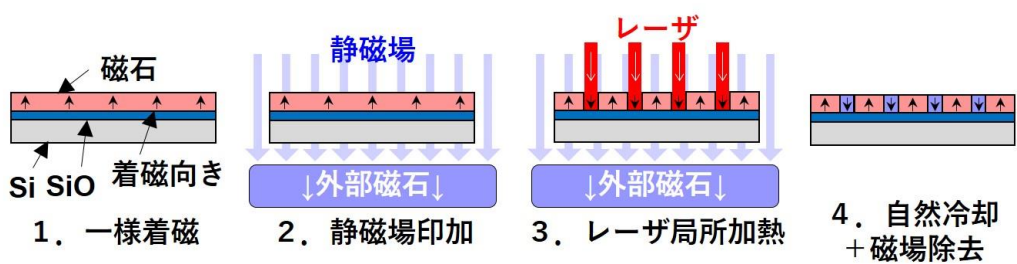


図 3.1 レーザを用いた微細着磁プロセス

### 3.2.1 シリコン基板上への Pr-Fe-B 系厚膜磁石の成膜

表 3.2 成膜条件

Target	$\text{Pr}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ (X=1.8, 2.0, 2.2, 2.4)
Substrate	Si
Substrate-Target Distance	10 mm
Deposition time	60~150 min
Laser power	4 W
<i>DF rate</i>	0.3

図 3.2 に示すように、シリコン基板上に Pr-Fe-B 系磁石膜を作製し、希土類含有量を変化させることで、既報のシリコン基板上に作製した試料との破壊現象を比較検討した。成膜条件を表 3.2 に示す。シリコン基板上に成膜した Pr-Fe-B 系磁石膜は、既報の Nd-Fe-B 系磁石膜と同様に、希土類含有量を増加させることで、試料の破壊が抑制できることを確認した。上述した Pr の線膨張係数を利用したことによる、より低い希土類含有量での試料の破壊現象の抑制は、現状では困難であることがわかった。図 3.3 に膜厚、希土類含有量がほぼ同じ各磁石

膜のヒステリシスループを示す。Nd-Fe-B 系磁石膜に比べ Pr-Fe-B 系磁石膜の残留磁気分極ならびに  $(BH)_{\max}$  の値は同程度のものの、保磁力が約 400 kA/m ほど高い値が得られた。これは  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相に比べて  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の結晶磁気異方性定数が高いことが一つの要因であると考えられる。

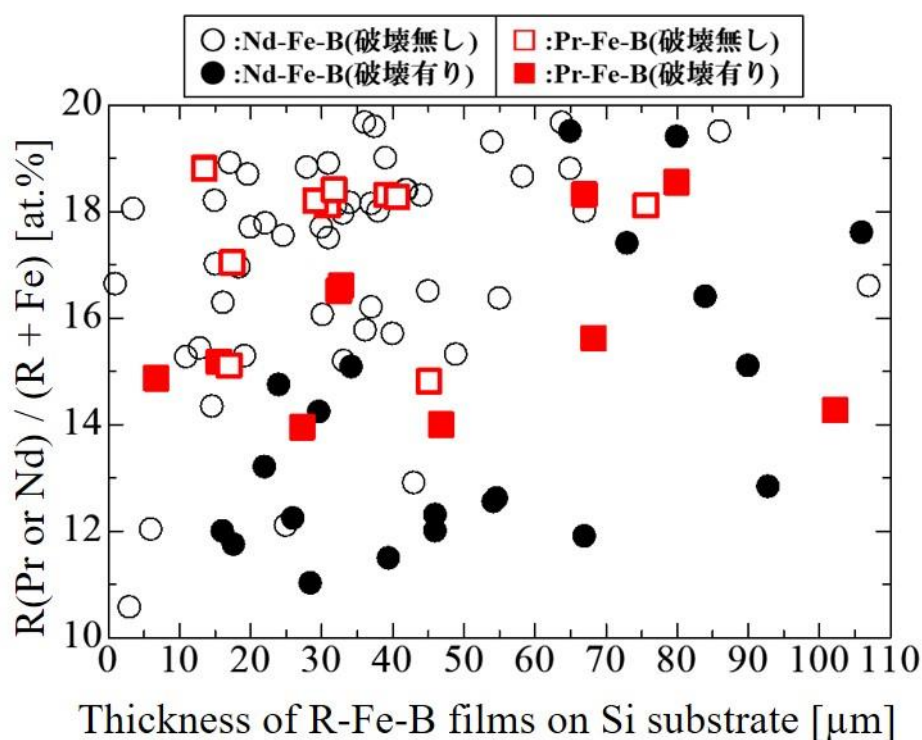


図 3.2 シリコン基板上に成膜した Pr-Fe-B or Nd-Fe-B 膜の希土類含有量と磁石膜の厚みによる破壊の関係

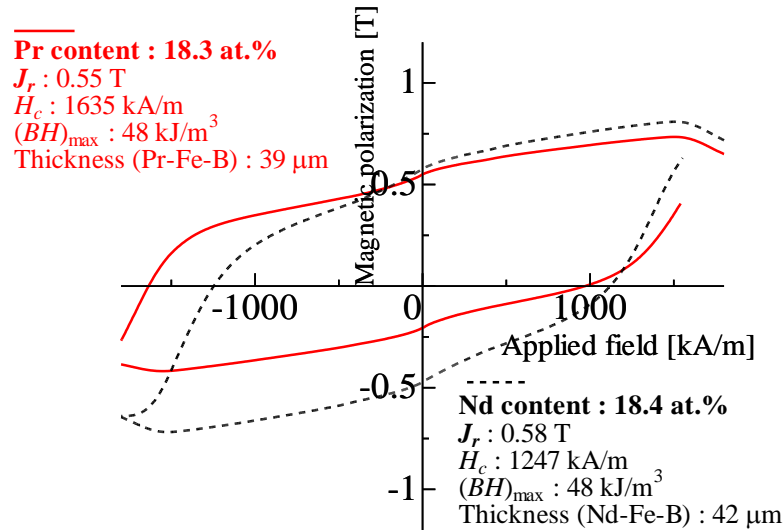


図 3.3 Si 基板上の R (Pr or Nd)-Fe-B 系磁石膜の J-H ループ

### 3.2.2 ガラス基板上への R(Nd or Pr)-Fe-B 系磁石膜の成膜と破壊現象

テンパックスガラス基板上に Nd-Fe-B または Pr-Fe-B 系磁石膜を作製し、希土類含有量を変化させることで、前節で述べたシリコン基板上に作製した試料との破壊現象を比較検討した。成膜条件を表 3.3 に示す。

図 3.4 にガラス基板上に作製した、Nd-Fe-B 系磁石膜と Pr-Fe-B 系磁石膜の機械的特性を示す。シリコン基板上では希土類含有量が 15 at.%以下になると、基板の破壊が生じたのに対し、ガラス基板上では 15 at.%以下に減少させても破壊現象は確認されず、希土類含有量が 12.5 at.%以上であれば基板の破壊が抑制できることが了解される。ガラス基板に成膜した Nd-Fe-B 系磁石膜と Pr-Fe-B 系磁石膜を比較すると、両者とも膜厚 70  $\mu$ m までは、希土類含有量 12.5 at.%以上で破壊減少を抑制できるが、それ以上の膜厚では異なる破壊現象が確認された。

図 3.5 に Ta 基板上に作製した Pr-Fe-B 系磁石膜と本研究で作製したガラス基板上に作製した Pr-Fe-B 系磁石膜の X 線回折パターン図を示す。両者を比較しても、金属基板、非金属基板のどちらにおいても、Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の作製が可能であることが確認された。

ガラス基板上に作製した磁石膜の磁気特性について評価したものを図 3.6 に示す。両者ともに希土類含有量の減少に伴い、保磁力は減少し、残留磁気分極は増加する。Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相は Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相と比較し異方性定数が高いため、Pr-Fe-B 系磁石膜の保磁力の平均値が Nd-Fe-B 系のものに対し約 300 kA/m 程

高い。残留磁気分極の値は、多少ばらつきがあるものの、両者とも同程度の値を示した。図 3.7 に本研究で最も厚膜化できた R-Fe-B 系磁石膜のヒステリシスループを示す。残留磁気分極の値は同程度であるものの、Pr-Fe-B 系磁石膜の試料は Nd-Fe-B 系磁石膜に比べて保磁力が高く、 $(BH)_{\max}$  も向上する結果となった。

表 3.3 成膜条件

Target	Nd <sub>x</sub> Fe <sub>14</sub> B(X=1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6) Pr <sub>x</sub> Fe <sub>14</sub> B(X=1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4)
Substrate	Tempax glass (厚み : 695 μm)
Substrate-Target distance	10 mm
Deposition time	60~150 min
Laser power	4 W

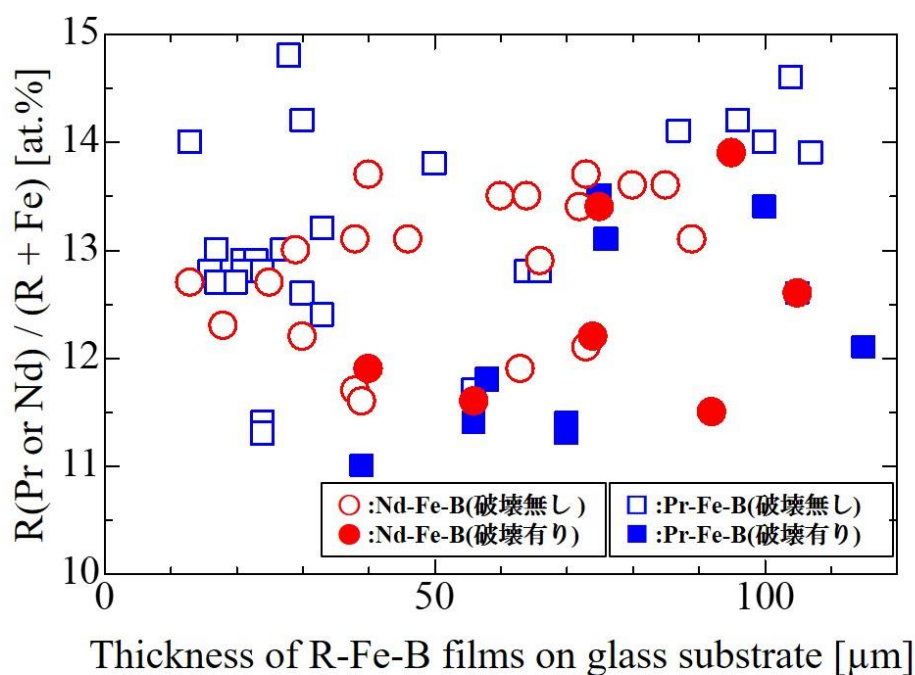


図 3.4 ガラス基板上に成膜した Pr-Fe-B or Nd-Fe-B 膜の希土類含有量と磁石膜の厚みによる破壊の関係

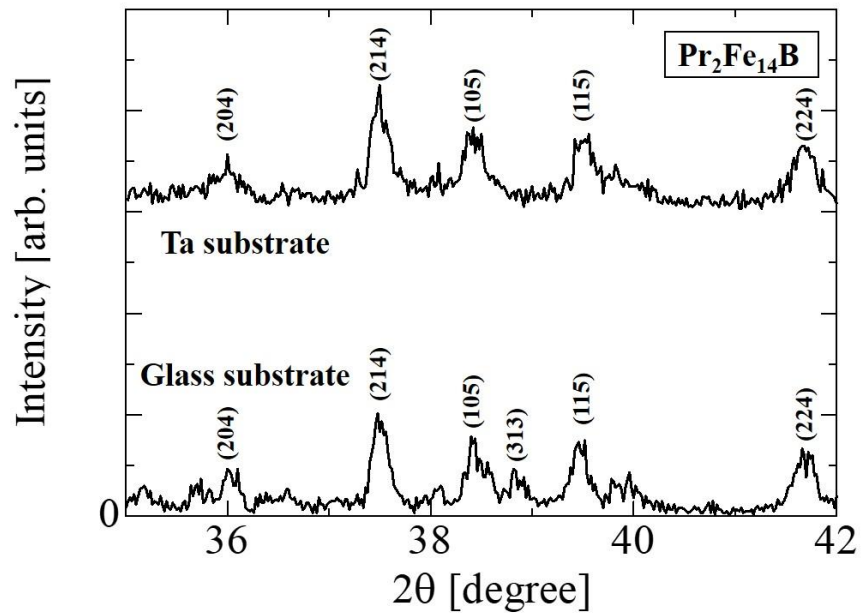
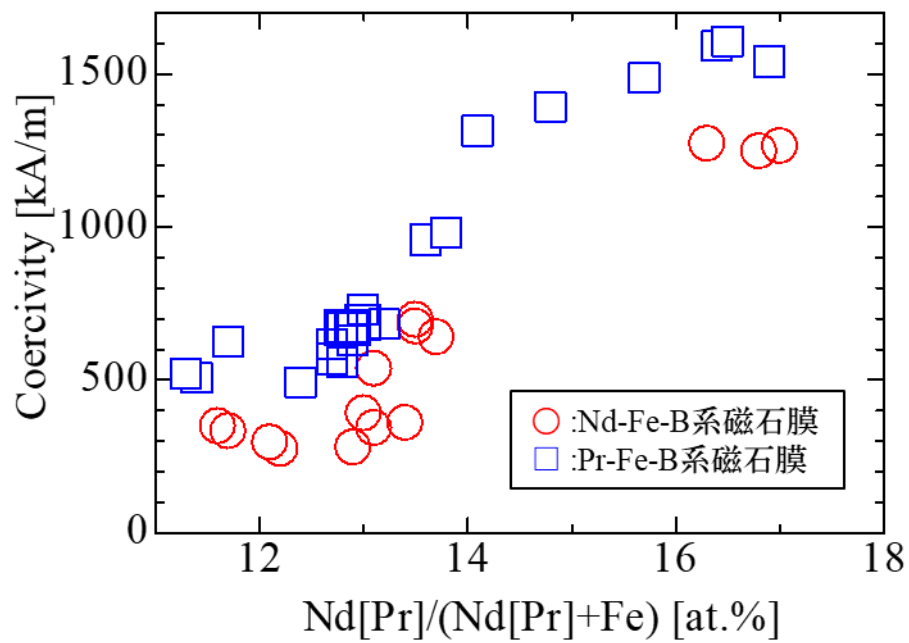
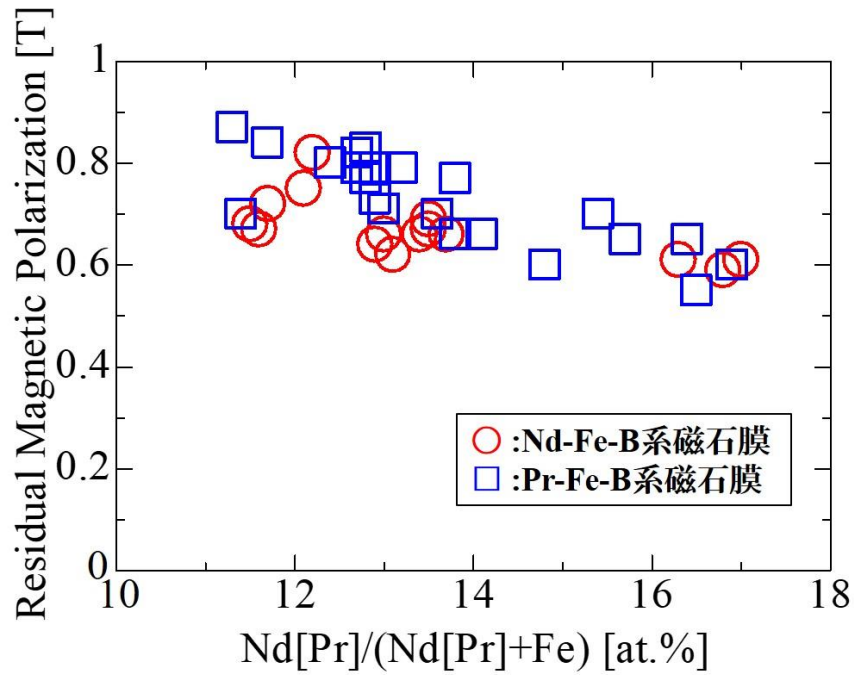


図 3.5 Ta, ガラス基板上に成膜した Pr-Fe-B 膜の X 線回折パターン



(a)保磁力



(b) 残留磁気分極

図 3.6 ガラス基板上に成膜した R-Fe-B 膜の希土類含有量変化による磁気特性

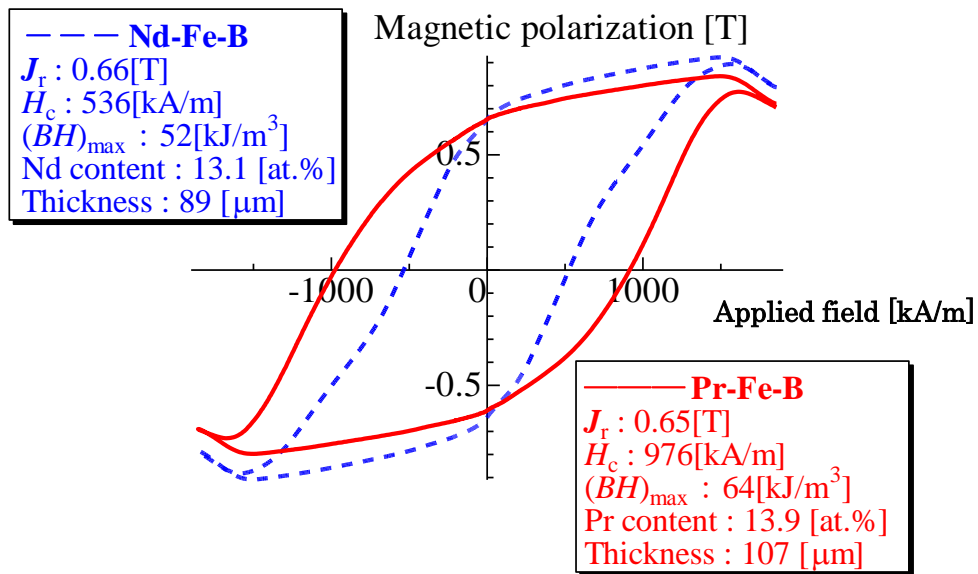


図 3.7 ガラス基板上に成膜した R-Fe-B 膜の J-H ループ

### 3.3 デバイス応用に向けた磁石膜の微細加工ならびに微細着磁に関する検討

前節にて、ガラス基板上に成膜することで、破壊現象なく Pr 含有量 13 at.% 付近にて  $(BH)_{\max}$ : 約  $70 \text{ kJ/m}^3$  を有する膜厚  $100 \text{ }\mu\text{m}$  程度の磁石膜を作製できることを確認したので、試料に対して、デバイス応用を鑑みた磁石膜の微細加工、微細着磁を行った。本研究では MEMS 型の電磁式アクチュエータへの応用(図 3.8 参照)を検討しており、電磁式は定電圧駆動のためスマートフォンのカメラ等の電池駆動デバイスへの組み込みが可能である。既存のスマートフォンのカメラモジュール内において、手振れ補正を行うレンズ駆動アクチュエータの磁石部やコイル部の組み立ては機械加工で単一的に行われているため、大型化やコスト増の要因となっている。そのため、これを MEMS 化することができれば、小型化、コストダウンを実現することができる。しかしこれを実現するためには、厚み  $100 \text{ }\mu\text{m}$  以上が望まれ、磁石膜の微細加工が必要である。厚みの点に関してはすでに  $100 \text{ }\mu\text{m}$  を超える試料の作製を実現している。微細加工に関しては、他の研究者も報告されており、ウエットケミカルエッチングと  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  複合ガスを用いた高出力プラズマエッチング法が報告されている<sup>[5][6]</sup>。しかし、 $20 \text{ }\mu\text{m}$  程度の大きなサイドエッチングを引き起こすため、ウエットエッチング法による微細パターンニング加工の実現は困難である。本研究においても同様にウエットエッチングを試みたが、サイドエッチングが起こり、幅  $500 \text{ }\mu\text{m}$  以下の微細化が困難であった(図 3.9 参照)。 $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  複合ガスを用いた高出力プラズマエッチング法は、基板と磁石膜との界面でのエッチングを正確に止めることは技術的な課題である。そこで本研究では、ガラス鋳型基板への磁石膜成膜を検討した。Yonggang らはシリコン基板をフォトレジストで加工しその上から磁石膜をスパッタリング法で  $12 \text{ }\mu\text{m}$  成膜している<sup>[7]</sup>。シリコン基板のエッチング幅が  $50 \text{ }\mu\text{m}$  の際は磁石膜の充填が確認できているが、 $10 \text{ }\mu\text{m}$  未満の際はクラックが発生する。スパッタリング法では  $20 \text{ }\mu\text{m}$  以上の膜厚を成膜することが困難であるため、アスペクト比を 1.0 に近づけることが難しい。反磁界を小さくし、外部への供給磁界を大きくするためにはアスペクト比は 1.0 に近くなければならない。

本研究では、基板に幅  $100 \text{ }\mu\text{m}$ 、深さ  $50 \text{ }\mu\text{m}$  の溝加工を施し、その上から磁石膜を成膜する。その後、研磨を行うことで磁石余剰部を排除し、溝内に磁石を充填させた(図 3.9 参照)。更に、レーザアシスト微細着磁を検討した。他のグループは、フォトマスクを介してパルスレーザ照射し膜厚  $4 \text{ }\mu\text{m}$  のスパッタ法による磁石膜磁化パターンニングを検討しているが、磁化された膜の厚みは  $1.1\sim 1.2 \text{ }\mu\text{m}$  である<sup>[8]</sup>。本研究の微細着磁のプロセス(図 3.1 参照)は一方向に着磁した磁石膜に、完全に反転しない程度の逆磁界を印加する。その後、反転させたい部分に局所的にレーザで加熱することで、その部分の保磁力を下げ逆向き



に着磁させるというプロセスである。この際、基板の熱伝導率の大きな基板を用いると、目標加熱部以外に熱が伝導し、着磁幅が大きくなることが予想される。そこで、本研究はテンパックスガラス基板を用いた。テンパックスガラスはシリコンと比較して熱伝導率が著しく小さい特性を有する。

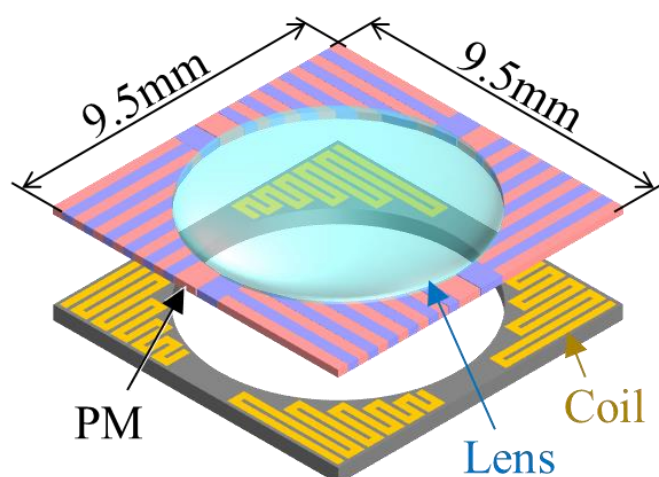
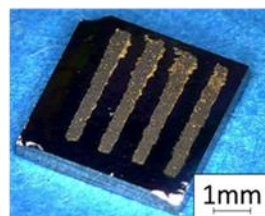
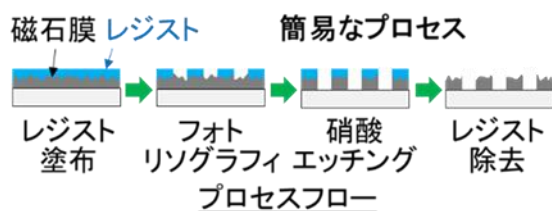


図 3.8 レンズ駆動アクチュエータのイメージ図

### 微細形状加工プロセス

#### アプローチ① ウェットエッチング(既報)



作製した試料

#### アプローチ② 微細鋳型への埋め込み

(本研究)

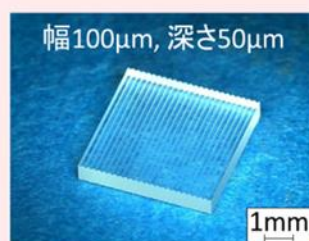


図 3.9 磁石膜の加工プロセス

### 3.3.1 溝入ガラス基板上に成膜した Pr-Fe-B 系磁石膜の微細加工に関する検討

図 3.9 に示した溝入りガラス基板上に磁石膜を成膜した後, 研磨した試料が磁気特性に及ぼす影響を検討した。成膜条件を表 3.4 に示しており, 前節までのガラス基板上に 100  $\mu\text{m}$  の磁石膜を作製した際と同条件である。研磨機のテーブルに磁石膜を載せ, ダイヤモンドスラリーを塗布し, テーブルを回転させることで研磨をした(図 3.10 参照)。図 3.11 は研磨前の磁石膜側面の SEM 図である。磁石膜が幅 100  $\mu\text{m}$ , 深さ 50  $\mu\text{m}$  の溝に充填している様子が確認でき, また磁石膜の厚みは 100  $\mu\text{m}$  以上であることがわかる。この試料を研磨した結果を図 3.12 にそれぞれ表面図と側面図として示す。表面の観察結果から, 一部変色した箇所が確認できるが, これは一部磁石の粒子が, 抜けたことが原因と考えられる。側面も合わせて観察すると, 溝部分に磁石が埋め込まれており, 余分な磁石は除去されていることが確認できる。

表 3.4 鋳型ガラス基板成膜時の成膜条件

Target	$\text{Pr}_{2.0}\text{Fe}_{14}\text{B}$
Substrate-Target distance	10 mm
Deposition time	180 min
Laser power	4 W
<i>DF rate</i>	0.3

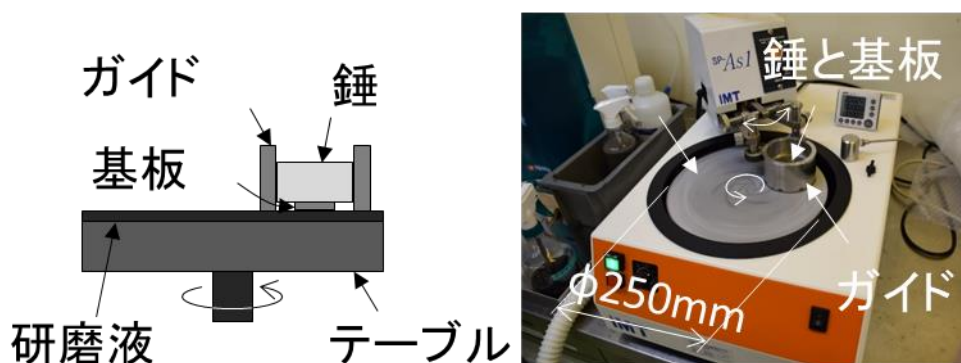


図 3.10 磁石膜の研磨方法

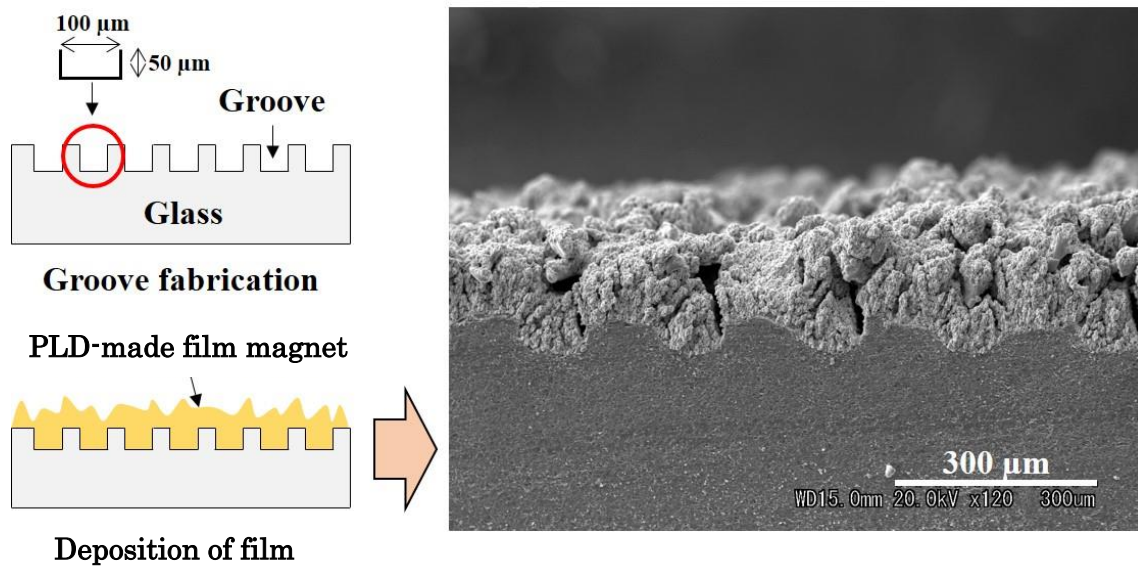


図 3.11 溝入ガラス基板上に成膜した Pr-Fe-B 膜の断面観察結果

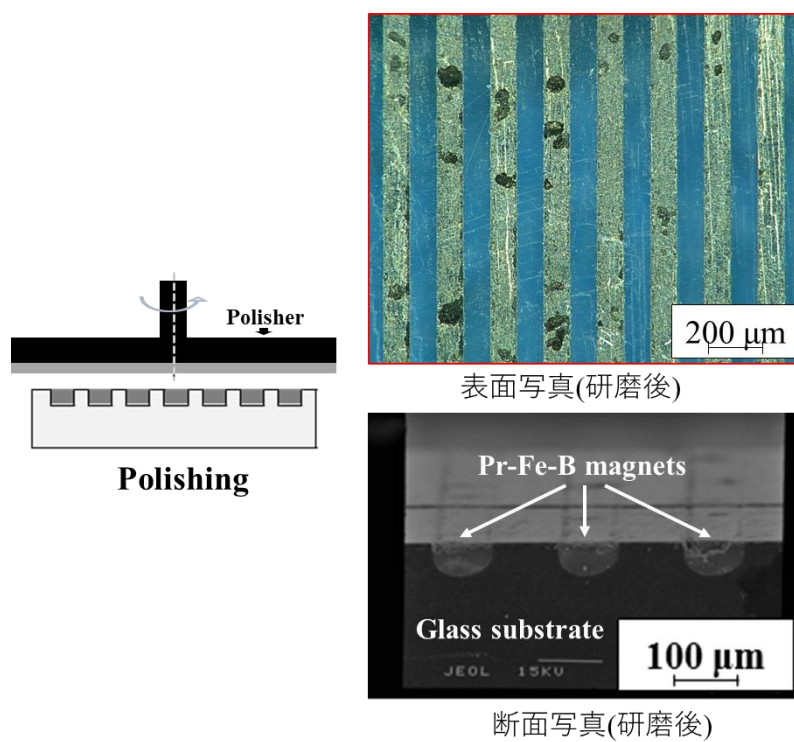


図 3.12 研磨後の Pr-Fe-B 膜の表面ならびに断面観察結果

### 3.3.2 微細加工による磁石膜の磁気特性へ及ぼす影響と微細着磁に関する検討

本節では、磁気特性について検討した。研磨前の磁石膜の体積を算出することが困難なため、通常ガラス基板上に同条件で成膜したものと、研磨後の磁石膜の磁気特性を比較した。研磨後の磁石膜の体積は、溝の体積とその個数により算出した。図 3.13 に J-H ループの比較を示しており、比較するとループの形状はほぼ等しいことより、研磨加工による磁気特性に及ぼす影響が小さいことを確認した。

表 3.5 微細着磁プロセスの条件

印加磁界	-0.4 T
走査速度	20 mm/s
波長	532 nm
スポット径	150 $\mu\text{m}$
走査間隔	400 $\mu\text{m}$

加えて、この試料を用いて微細着磁を施した。表 3.5 に微細着磁プロセスの条件を示す。具体的には 1 試料を 9 エリアに区分けし、9 種類の出力のレーザーで局所加熱し、試料表面上 100  $\mu\text{m}$  の箇所をホール素子(感磁面：50  $\mu\text{m}$  角)により磁束を測定した結果を図 3.14 に示す。

$$\text{着磁率} = \frac{\text{Measured (p-p)}}{\text{Simulated (p-p)}} \quad [\%] \quad (3.1)$$

更に、着磁率を上記 3.1 式のように定義し、各レーザーパワーの着磁率を示したものを図 3.15 に示す。レーザーの出力が足りないと、温度上昇が不十分で局所的に着磁できないものの、出力増加にともない着磁量が増え、0.78~0.90 W において理想的な磁化反転を生じた際の値(Simulated)に近い磁束を確認できた。0.90 W 以降は出力が大きくなり、非加熱部まで熱が伝導し、その部分が減磁するため磁束が減少したことを確認した。本研究における最大の着磁率は、レーザーパワー0.84 W 時に 88 %を実現し、今後レーザーの操作条件等を変化させることで、更なる最適化を行う必要がある。

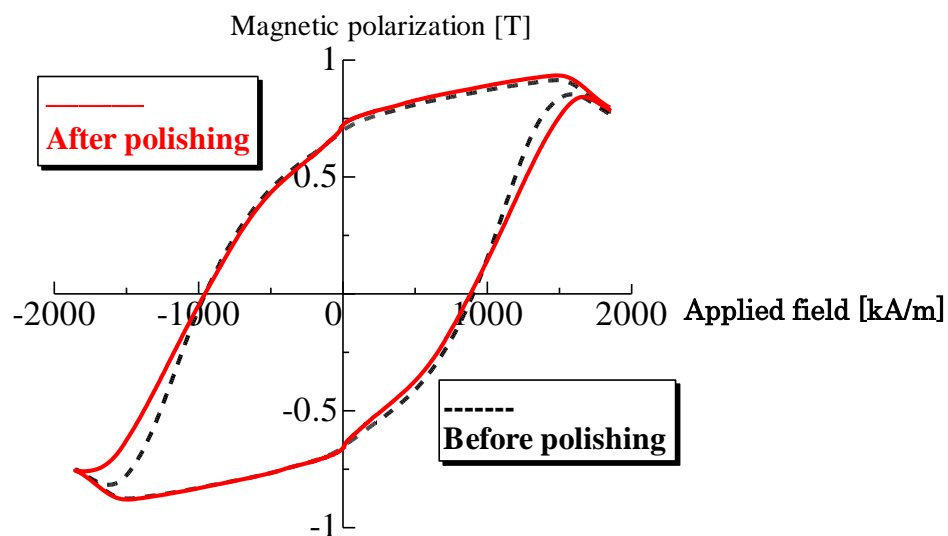


図 3.13 研磨前後の J-H ループ

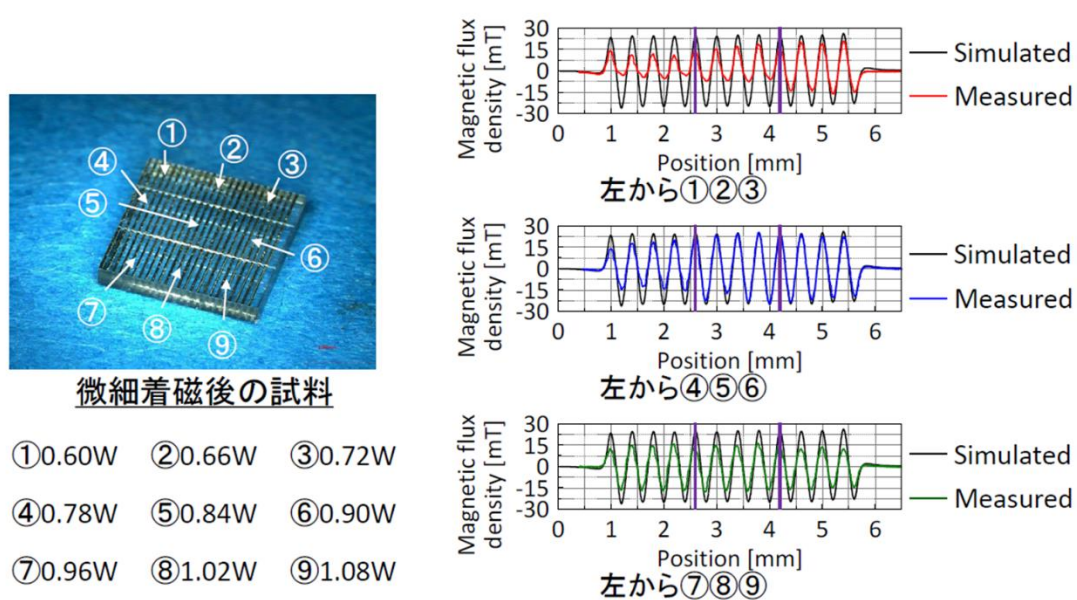


図 3.14 レーザの出力と微細着磁の関係

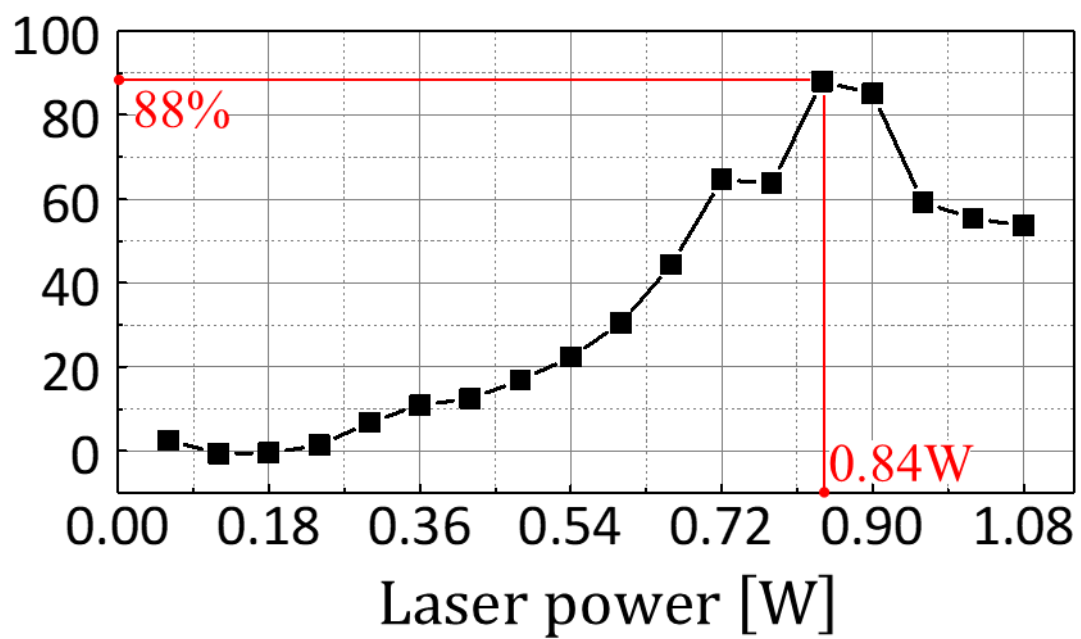


図 3.15 レーザの出力と着磁率の関係

### 第3章まとめ

本章では、MEMS 技術への応用を鑑み、非金属基板である Si 基板とガラス基板上へ R-Fe-B 系磁石膜の作製を検討した。更にガラス基板上に作製した試料に対し、微細着磁を試みた。

以下に得られた知見を示す。

1. シリコン基板上に成膜した Pr-Fe-B 系磁石膜は、既報の Nd-Fe-B 系磁石膜と同様に、希土類含有量を増加させることで、試料の破壊が抑制でき、保磁力が約 400 kA/m ほど高い値が得られた。
2. ガラス基板上に作製した R-Fe-B 系磁石膜は、試料内の希土類含有量を約 12 at.%以上にするすることで、70  $\mu\text{m}$  程度まで厚膜磁石が作製可能であり、シリコン基板上に作製した試料と比べて、希土類含有量が低減でき  $(BH)_{\text{max}}$  が向上した。
3. 溝入ガラス基板上に Pr-Fe-B 系磁石膜を成膜したところ、幅 100  $\mu\text{m}$  深さ 50  $\mu\text{m}$  の溝への磁石膜充填を確認でき、研磨加工を施したところ余分な磁石膜の除去に成功した。また、加工による磁気特性に及ぼす影響は小さいと考えられる。
4. 溝入ガラス基板上に成膜した Pr-Fe-B 系磁石膜に対し、レーザを用いた微細着磁を試みた際、レーザの出力を 0.84 W とした際に理想的着磁を模擬した計算値に対し、88 %の着磁率を確認した。

### 参考文献 (第 3 章)

1. M. Nakano, Y. Chikuba, M. Oryoshi, A. Yamashita, T. Yanai, R. Fujiwara, T. Shinshi and H. Fukunaga, *IEEE Trans. Magn.*, **51**, No.11, 2102604 (2015).
2. 清水大, 竹馬雄, 山下昂洋, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, 藤原良元, 進士忠彦, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-16-096, (2016).
3. 佐川真人, 広沢 哲, 山本日登志, 松浦 裕, 藤村節夫, “Nd-Fe-B 系永久磁石材料”, (株)アグネ技術センター, **21**, p.37 (1986).
4. R. Fujiwara, T. Shinshi, E. Kazawa, *Sensors and Actuators A*, **220**, pp. 298-304 (2014).
5. A. Walther, C. Marcoux, B. Desloges, R. Grechishkin, D. Givord and N. M. Dempsey, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, pp. 590-594 (2009).
6. Y. Jiang, S. Masaoka, T. Fujita, M. Uehara, T. Toyonaga, K. Fujii, K. Higuti and K. Maenaka, *J. Micromech. Microeng.*, **21**, 045011 (2011).
7. Y. Jiang, T. Fujita, M. Uehara, Y. Iga, T. Hashimoto, X. Hao, K. Higuchi and K. Maenaka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**, pp.2696-2700 (2011).
8. N. M. Dempsey, A. Walther, F. May and D. Givord, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 092509 (2007).



## 第4章 ガラス下地層(ガラス膜)を有するシリコン基板上に 成膜した R-Fe-B 系厚膜磁石の破壊現象と磁気特性

前節にて、溝加工を施したガラス基板上に微細加工、微細着磁を検討した。しかし今後 MEMS 技術への微細着磁の応用を鑑みると、シリコン基板上への微細加工、ならびに微細着磁の実現がより応用に適するものと考えられる<sup>[1][2]</sup>。

図 4.1 に示すように、磁石膜の希土類含有量を固定し、シリコン基板上の酸化膜( $\text{SiO}_2$ )の厚みを厚くした際に、試料が破壊することなく作製できる磁石膜の厚みが増加することが確認された。前節の結果を踏まえて本節では、破壊現象に関してシリコンよりも高い優位性を示すガラス膜を用いて、シリコン基板上への磁石膜作製を検討した。具体的には、シリコン基板上にガラス膜を成膜し、その上から磁石膜を成膜する。

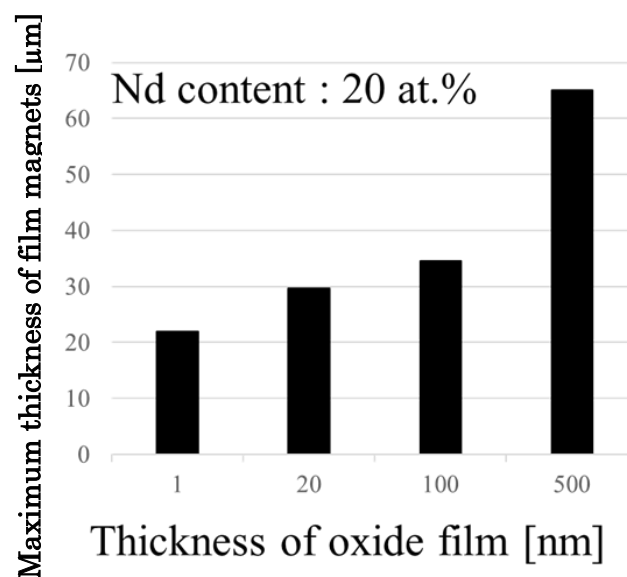


図 4.1 酸化膜の厚みと最大磁石膜厚の関係

表 4.1 ガラス膜の成膜条件

Target	ホウケイ酸ガラス ガラス( $\text{SiO}_2$ ) 81 %, $\text{B}_2\text{O}_3$ 13 % $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 4 %, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 2 % (松波ガラス : S1111)
Substrate	Si(自然酸化膜付き)
Substrate-Target distance	10 mm
Deposition time	10 min
Target rotating speed	7.0 rpm
Degree of vacuum	$10^{-5}$ Pa 程度
Laser power	3 W
DF rate	0.1

#### 4.1 PLD 法で作製したガラス膜

まず、ガラス下地層を作製するために、ターゲットにホウケイ酸ガラス(松浪ガラス : S1111)を用い、ガラス下地層の作製を試み、作製した後、成膜前後のガラスの XPS 分析を行った。表 4.1 に成膜条件を示しており、本研究では基板に自然酸化膜付きシリコン基板( $\text{SiO}_2$ :数 nm)を用いた。図 4.2 にターゲットに用いた松浪ガラスと PLD 法で作製したガラス膜の深さ方向の XPS 分析を示す。この図は横軸に表面からの深さ、縦軸に各元素の組成を示しており、深さ方向に均一に  $\text{SiO}_2$  の組成比を有するガラス膜を作製できていることがわかった。

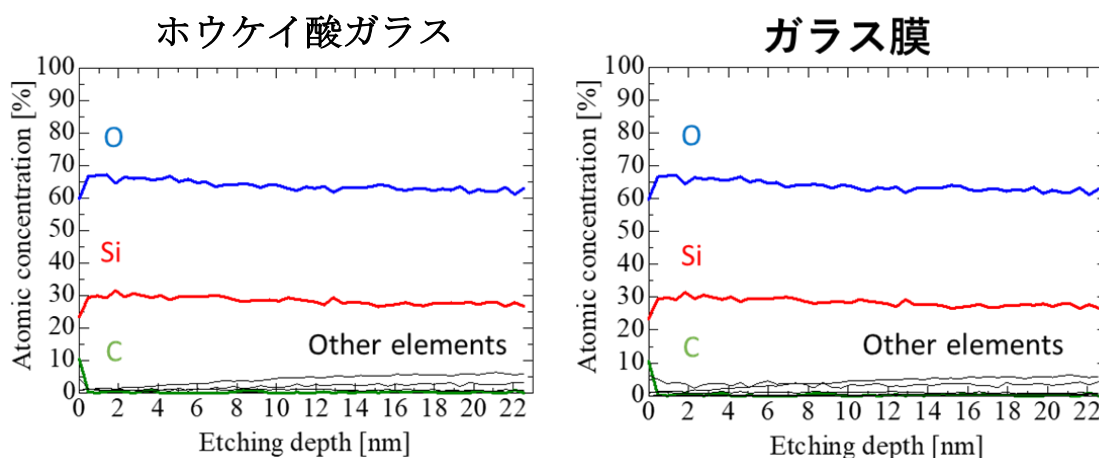


図 4.2 松浪ガラスとガラス膜の XPS による深さ方向の各組成分析結果

図 4.3 に成膜時間変化によるガラス膜の厚みを示す。従来の Nd-Fe-B や Pr-Fe-B といった金属を主成分とするターゲットから  $DF\ rate=0.1$  の条件で成膜した際は約  $10\ \mu\text{m/h}$  といった成膜速度となるが、ガラスの成膜速度は約  $70\ \mu\text{m/h}$  と高い値を示した。高い成膜速度の要因を調べるため、作製した試料の表面を SEM により観察した(図 4.4 参照)。磁石膜に比べガラス膜の表面には比較的粗大な粒子が敷き詰められているのが見られ、これが高い成膜速度を有する要因だと考えられる。

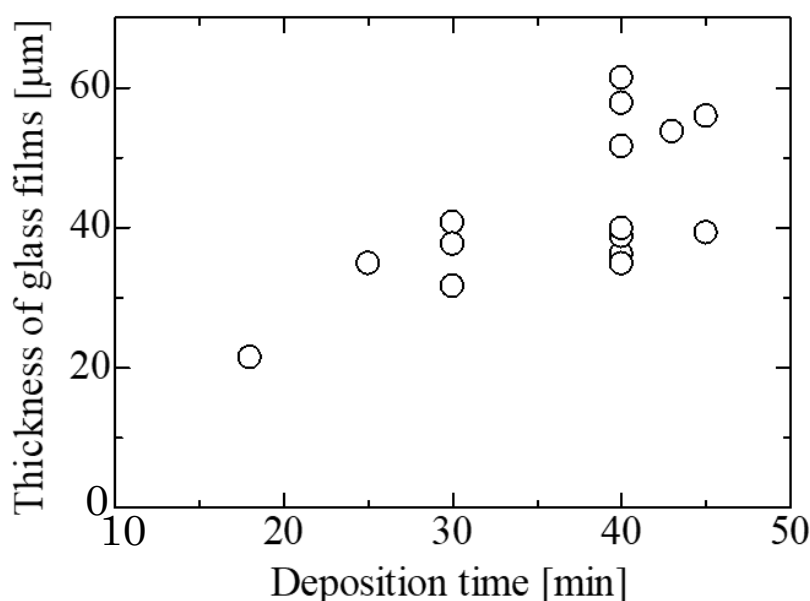


図 4.3 成膜時間とガラス膜の厚みの関係

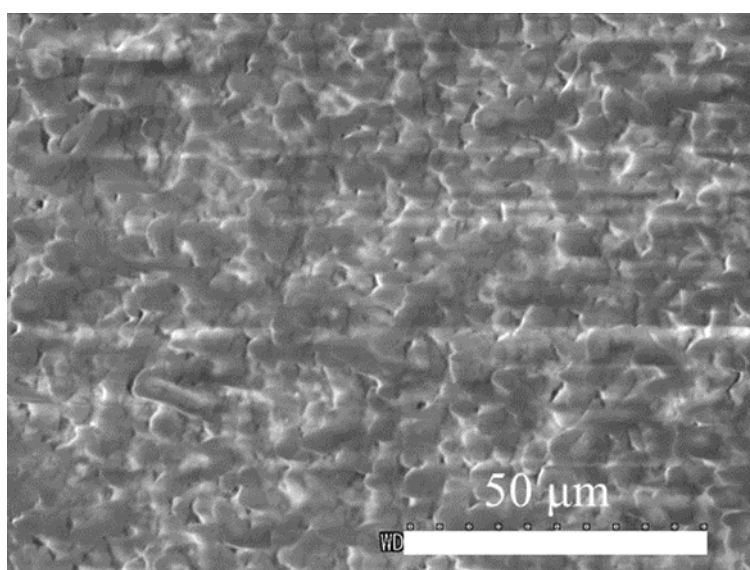


図 4.4 ガラス膜の表面形態

## 4.2 希土類含有量を変化させた際のガラス下地層付き Si 基板上における Pr-Fe-B 系磁石膜の破壊現象の検討

表 4.2 成膜条件

Target	$\text{Pr}_x\text{Fe}_{14}\text{B}(X=2.8, 2.4, 2.2, 2.0, 1.8)$
Substrate	ガラス下地層付き (10 ~ 60 $\mu\text{m}$ ) / Si (自然酸化膜付き)
Substrate-Target distance	10 mm
Target rotating speed	7.0 rpm
Laser power	4 W
<i>DF rate</i>	0.3

前節で作製した 10~60  $\mu\text{m}$  のガラス下地層付き Si 基板上に Pr-Fe-B 系磁石膜を作製し、希土類含有量を変化させることで、上述した Si 基板上に作製した試料との破壊現象を比較検討した。成膜条件を表 4.2 に示しており、成膜時間を変化させることで幅広い範囲の膜厚の試料を作製した。図 4.5 は、本研究で作製したガラス下地層付き Si 基板上に Pr-Fe-B 系磁石膜の熱処理時の破壊の有無を示す。

前章の図 3.2 と比較すると、Pr-Fe-B 系磁石膜の膜厚 40  $\mu\text{m}$  程度までの試料に関して、Si 基板上に直接成膜した試料は熱処理時の破壊抑制に Pr 含有量が 15 at.%以上必要であったものの、ガラス下地層を用いることにより、Pr 含有量を 12 at.%まで低減できることが分かった。また、Pr 含有量 12~15 at.%の範囲に関して、Si 基板上に直接成膜した試料はすべての膜厚で熱処理時に破壊が見られたが、ガラス下地層を用いた試料に関しては約 80 %以上の大部分の試料で破壊現象が見られないことが分かった。Si 基板上では比較的優れた磁気特性が期待できる希土類含有量が 13 at.%程度付近になると、基板の端部から破壊が生じたのに対し、ガラス下地層付き Si 基板上では希土類含有量を減少させてもほとんどの試料で破壊現象は確認されなかった。剥離現象ではなく破壊現象が生じたことから、下地層としてガラス下地層を用いることにより、Pr-Fe-B 系磁石膜とガラス下地層、ガラス下地層と Si 基板の密着力は、十分であることが確認できた。

一方、ガラス下地層を用いたにもかかわらず、一部の試料で熱処理時に Si 基板内部から破壊した原因の一つとして、ガラス下地層の膜厚が大きく関係している。図 4.6 にガラス下地層の膜厚と Pr-Fe-B 系磁石膜 (Pr 含有量 : 12.8~14.8 at.%) の膜厚の関係を示す。43  $\mu\text{m}$  厚の Pr-Fe-B 系磁石膜に着目した際、ガラ

ス下地層 13  $\mu\text{m}$  の試料に関しては熱処理時に破壊が見られたが、ガラス下地層を 28  $\mu\text{m}$  まで増加させることにより破壊を抑制できることがわかった。定量的にはガラス下地層に比べて、約 1.5 倍の膜厚を有する Pr-Fe-B 系磁石膜を現状で破壊することなく作製できることがわかった。現状 110  $\mu\text{m}$  厚のガラス下地層を用いることにより、Pr-Fe-B 系磁石膜を 120  $\mu\text{m}$  程度まで厚膜化することが確認できた。さらに、ガラス下地層の増加によりさらなる磁石膜の厚膜化を可能にさせることを示唆する結果となった。本研究のガラス下地層の使用、その膜厚増加による磁石膜の熱処理時の破壊抑制は、ガラス下地層として用いたホウケイ酸ガラスの線膨張係数が 10.0 [ $10^{-6}/\text{K}$ ]と Si やテンパックスガラス基板に比べ、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の値(14.7 [ $10^{-6}/\text{K}$ ])に近いため、熱応力が緩和されたためだと考えられるが今後検討が必要である。

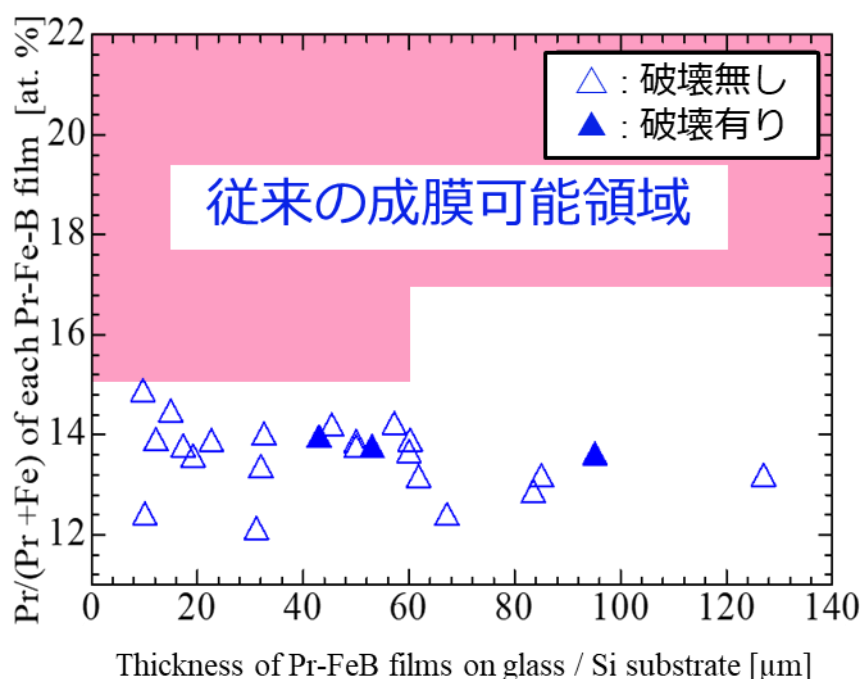


図 4.5 磁石膜の厚みと Pr 含有量による破壊の有無

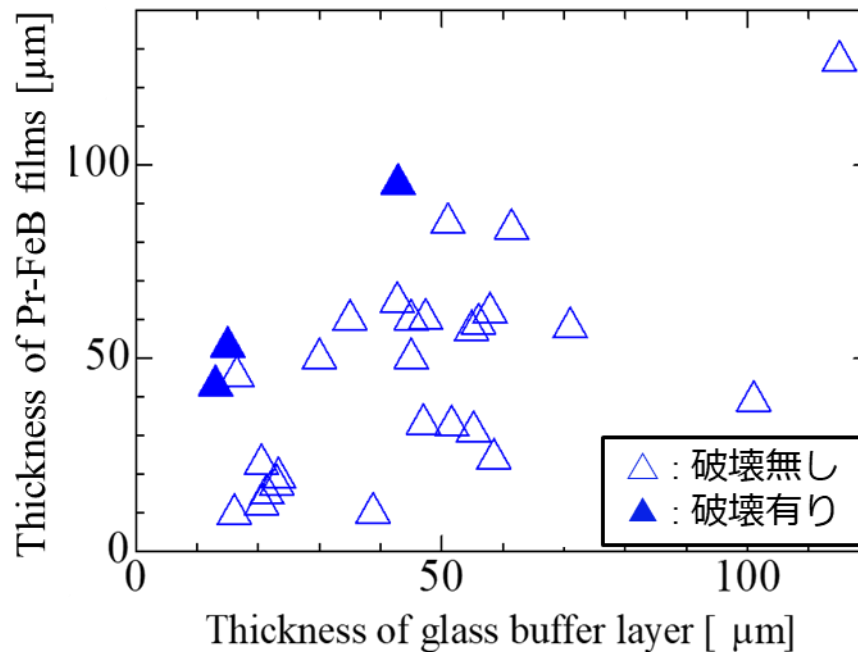
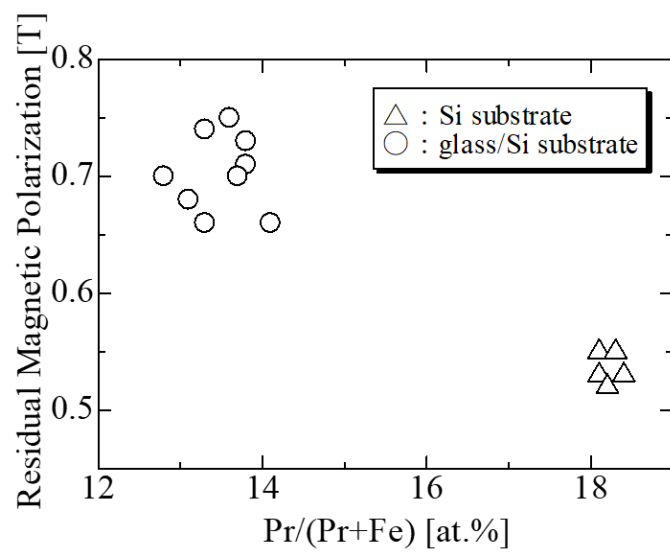


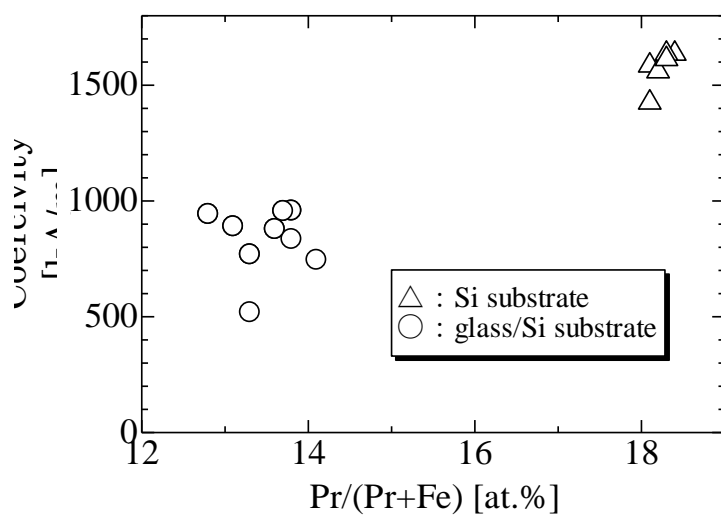
図 4.6 ガラス膜の厚みと Pr-Fe-B 系磁石膜の厚みによる破壊の有無

#### 4.3 ガラス下地層付き Si 基板上における Pr-Fe-B 系磁石膜の磁気特性ならびに微細着磁の検討

ガラス下地層付き Si 基板上において試料の Pr 含有量を約 13 at.%以上にする  
ことで、磁石膜の厚さが 80  $\mu\text{m}$  程度まで破壊現象なく成膜できることを示した。  
本節ではそのガラス下地層付き Si 基板上に作製した磁石膜の磁気特性について  
評価検討する。図 4.7 に熱処理時に破壊しなかった試料の保磁力と残留磁気分極  
の関係を示す。ガラス下地層付き Si 基板上に成膜した試料は、Si 基板上に直接  
成膜した試料に比べ、保磁力は減少したものの、残留磁気分極値は約 0.15 T 増  
加した。これは、前述したガラス下地層の利用によって希土類含有量を低減す  
ることができたためである。結果として 図 4.8 に示すように、 $(BH)_{\text{max}}$  値はガ  
ラス下地層を用いた試料の方が約 15  $\text{kJ/m}^3$  増加させることができた。図 4.9 に  
Si 基板上にガラス下地層 47  $\mu\text{m}$  を設け、Pr-Fe-B 系磁石膜 60  $\mu\text{m}$  厚、 $(BH)_{\text{max}}$   
約 65  $\text{kJ/m}^3$  の J-H ループを示す。Si 基板上に希土類系厚膜磁石を作製する手法  
として、従来の Si 基板上に直接成膜する方法に比べ、ガラス下地層を用いるこ  
とで試料の希土類含有量を増加することなく厚膜化可能であり、優れた磁気特  
性を示した。



(a) 残留磁気分極



(b) 保磁力

図 4.7 ガラス下地層の有無ならびに希土類含有量と Pr-Fe-B 系磁石膜の磁気特性との関係

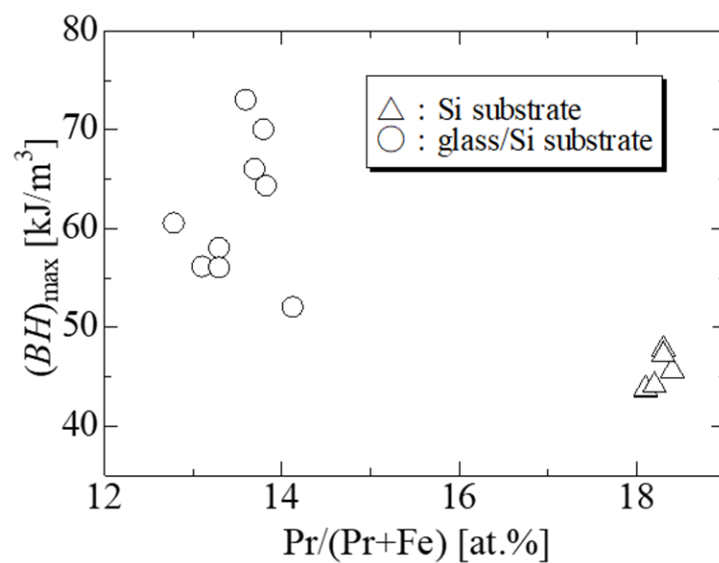


図 4.8 ガラス下地層の有無と $(BH)_{\max}$ の関係

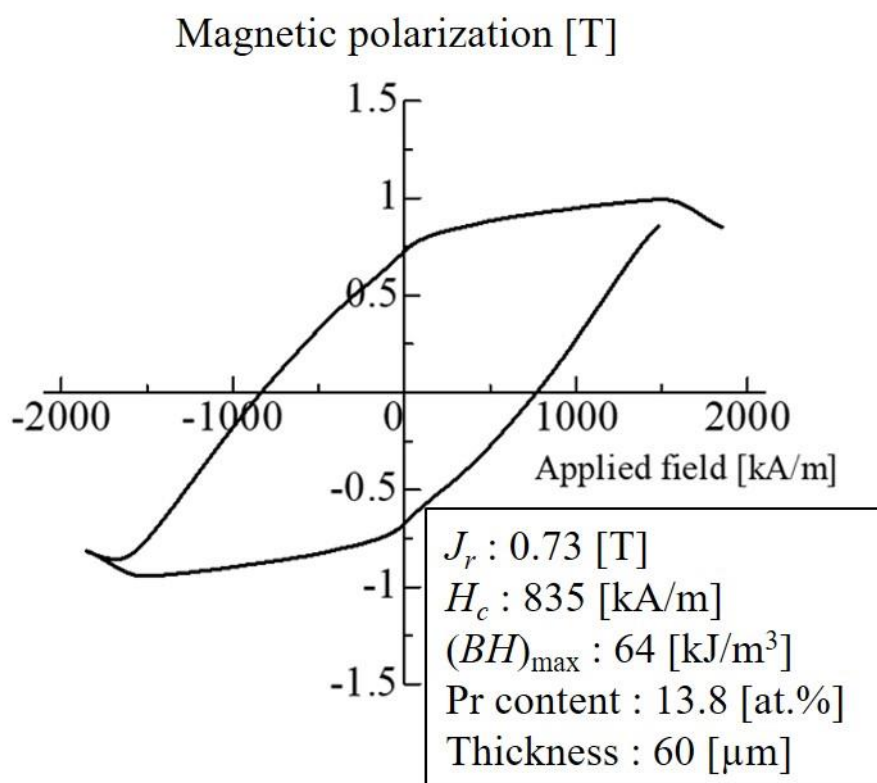


図 4.9 ガラス下地層有する試料の J-H ループ



#### 4.4 ガラス下地層付き Si 基板上における Pr-Fe-B 系磁石膜の微細着磁の検討

本節では、ガラス下地層を挿入した試料に対し、微細着磁を試みた。従来、シリコンが高い熱伝導率を有するため、シリコン基板上的磁石膜への微細着磁が困難であったが、ガラス下地層を挿入することにより、微細着磁が容易になるのではないかと考えた。図 4.10 に微細着磁の条件を示す。二つの試料に対し、レーザの出力を 0.72 ~ 1.80 W と変化させ、微細着磁を試みた。図 4.11 のレーザ加熱前の表面磁場を見てみると、磁石膜の端の部分に比べて、中央付近では反磁界の影響により、磁束の供給が少ないことが確認された。しかしながら、微細着磁を施すことで、反磁界が減少し、膜表面に多くの磁束を発生させることが可能となった。更に、今回の結果は、溝入ガラス基板上への成膜や、表面を研磨加工することなく微細着磁が可能であることが確認され、ガラス下地層はデバイス応用にむけて非常に有効な手法であるといえる。

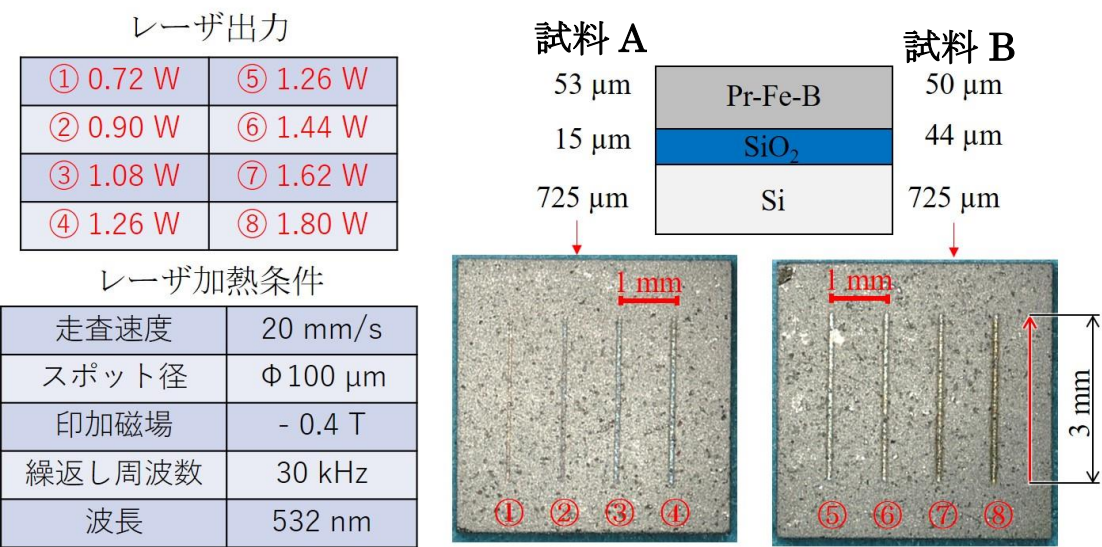


図 4.10 ガラス下地層を挿入した Pr-Fe-B 系磁石膜に対する微細着磁とその条件

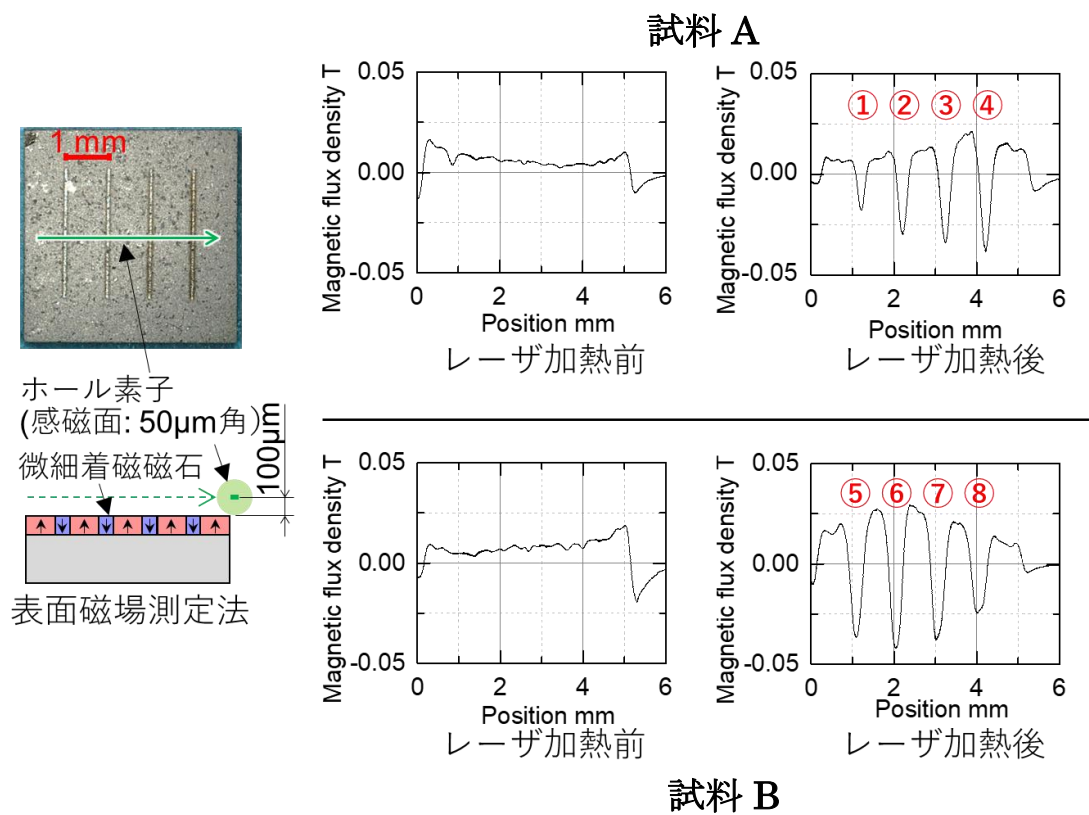


図 4.11 ガラスバッファ層を挿入した Pr-Fe-B 試料に対し  
微細着磁を施した結果

## 第4章 まとめ

本章では、前章の課題となった、試料中の多量な希土類含有量の低減を目指すと共に、Si 基板上でのマイクロ着磁を世界に先駆け実現するために、ガラス下地層の成膜ならびにガラス下地層の応用に取り組んだ。

以下に得られた知見を示す。

1. Si 基板上にガラス膜を成膜したところ、深さ方向に均一に  $\text{SiO}_2$  の組成比を有するガラス膜を作製できることが確認された。
2. ガラス下地層を挿入することで、試料の破壊が抑制でき、下地層の厚みを厚くすることで、磁石膜の厚膜化が可能であることが確認された。これは下地層に用いたホウケイ酸ガラスの線膨張係数が Si やテンパックスガラス基板に比べて  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の値に近いこと、熱応力を緩和したことが一つの要因である。
3. ガラス下地層を利用して作製した試料の磁気特性は、Si 基板に直接成膜した試料に比べて、希土類含有量を低減することができ、残留磁気分極ならびに  $(BH)_{\text{max}}$  の向上を確認した。
4. 本試料に対し、レーザを用いた微細着磁を試みた際、表面の磁束密度が増加し、Si 基板上に成膜した試料において微細着磁が可能であることを明らかにした。

#### 参考文献（第4章）

9. R. Fujiwara, T. Shinshi, E. Kazawa, *Sensors and Actuators A*, **220**, pp. 298-304 (2014).
10. 藤原 良元, 進士 忠彦, 上原 稔, 堀 充孝, 藤原 閱夫, *2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集*, **A03**, pp.5-6 (2012).

## 第5章 ナノ組織制御を利用した Pr-Fe-B 系磁石膜の

### 磁気特性向上

前章で、Si 基板上にガラス下地層を挿入することで、試料内の希土類含有量を過度に増加させることなく、Pr-Fe-B 系厚膜磁石を作製可能であることを報告した。しかしながら、残留磁気分極値  $J_r=0.7$  T,  $(BH)_{\max}=70$  kJ/m<sup>3</sup> 程度に留まっており、デバイス応用を鑑みた際、更なる磁気特性向上が必要である。そこで本章では Si 基板上の厚膜磁石の磁気特性向上を目的にナノコンポジット厚膜磁石の作製に取り組んだ。

Pr-Fe-B 相を利用したナノコンポジット磁石は、既にいくつかの報告がなされてきた。例えば、山本、山下らはナノコンポジット磁石のハード相として Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相の替りに Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相を使用し、保磁力ならびに  $(BH)_{\max}$  を向上させる結果を報告し、更にはそのナノコンポジット磁石をシリンダ型小型モータ用のロータ材料として利用した結果、モータのトルクを増加できることを示した<sup>[1][2]</sup>。この研究成果に刺激を受け、Pr-Fe-B と  $\alpha$ -Fe を組み合わせたマルチターゲットを準備し、10 J/cm<sup>2</sup> 以上の高エネルギー密度下で成膜することにより、等方性 Pr-Fe-B/ $\alpha$ -Fe 積層型ナノコンポジット磁石膜の作製を試みた<sup>[3]</sup>。その試料の  $(BH)_{\max}$  は最大で 113 kJ/m<sup>3</sup> といった比較的優れた磁気特性を示したものの、成膜直後(熱処理前)の状態で観察された Pr-Fe-B と  $\alpha$ -Fe より構成される積層型構造が、熱処理後には試料の大部分の箇所において積層型より分散型へ変化する様子が観察された。

本章では、Pr-Fe-B と Fe-Co のマルチターゲットを用いたナノコンポジット磁石膜の作製をもとに、熱処理を通じて積層型構造が破壊される原因を探究すると共に、 $\alpha$ -Fe 相に比べ飽和磁気分極が大きい Fe-Co 相のナノコンポジット磁石膜への利用が磁気特性へ及ぼす影響についても併せて検討した。

## 5.1 Pr-Fe-B/Fe-Co マルチターゲットを利用した際の磁気特性

表 5.1 成膜条件

Target	$\text{Pr}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ ( $x=2.2$ or $2.4$ ) $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{34}$ : 10 %
Substrate	Ta 40 $\mu\text{m}$
<i>DF rate</i>	0
Target rotating speed	6.5 rpm
Degree of vacuum	$2.0 \sim 8.0 \times 10^{-5}$ Pa
Deposition time	~ 60 min
Laser power	2.0 W

残留磁気分極ならびに $(BH)_{\text{max}}$ の向上を目指し、ソフト相にFe-Co系磁性膜を採用したマルチターゲット(図5.1参照)を使用しPr-Fe-B/Fe-Coナノコンポジット磁石膜の作製を試みた。表5.1に本章における成膜条件ならびに熱処理条件を示す。

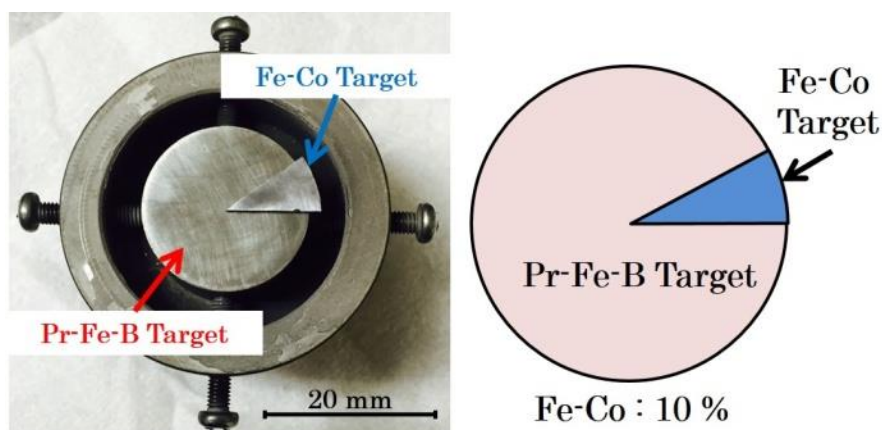


図 5.1 マルチターゲット

図 5.2 に試料の Pr 含有量の変化に対する保磁力ならびに残留磁気分極の値をそれぞれ示す。横軸の Pr の含有量は、 $\text{Pr}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $x=2.2, 2.4$ ) 2 種類の組成のターゲットを利用し変化させた。図には比較のため、ソフト相に  $\alpha\text{-Fe}$  を使用した、Pr-Fe-B/ $\alpha\text{-Fe}$  ナノコンポジット磁石膜の磁気特性も併せて示している。いずれの試料においても、Pr 含有量の増加に伴い保磁力は増加し、残留磁気分極は減少する。この原因として、Pr 含有量の増加が、ナノコンポジット磁石膜に占める  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の体積を増加（ソフト相の体積減少）させたものと考えられる。特に Pr 含有量が 8~9 at. % 付近の両試料を比較すると、Fe-Co 系磁性膜をソフト相に用いた本実験の試料は、Pr-Fe-B/ $\alpha\text{-Fe}$  ナノコンポジット磁石に比べ、残留磁気分極値が向上した。これは、上述したように、ナノコンポジット磁石膜のソフト相に Fe-Co 系磁性膜を用いたことが起因していると考えられる。 $\text{Pr}_{2.2}\text{Fe}_{14}\text{B}$  と  $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{34}$  ターゲットを組み合わせたマルチターゲットを使用した際、本研究で最も大きな  $(BH)_{\text{max}}$  を示し、その J-H ループを図 5.3 に示す。具体的な数値として、残留磁気分極: 1.27 T, 保磁力 : 421 kA/m,  $(BH)_{\text{max}}$  : 117 kJ/m<sup>3</sup> の磁気特性を得た。比較のために、Pr-Fe-B/ $\alpha\text{-Fe}$  ナノコンポジット磁石膜において最大の  $(BH)_{\text{max}}$  を示した試料のループも併せて示す。これらを比較すると、保磁力は同程度であるものの、残留磁気分極値は、 $\alpha\text{-Fe}$  相に比べ高い飽和磁気分極値を有する Fe-Co 相をソフト相に用いたことで 0.1 T 程度向上することが確認された。

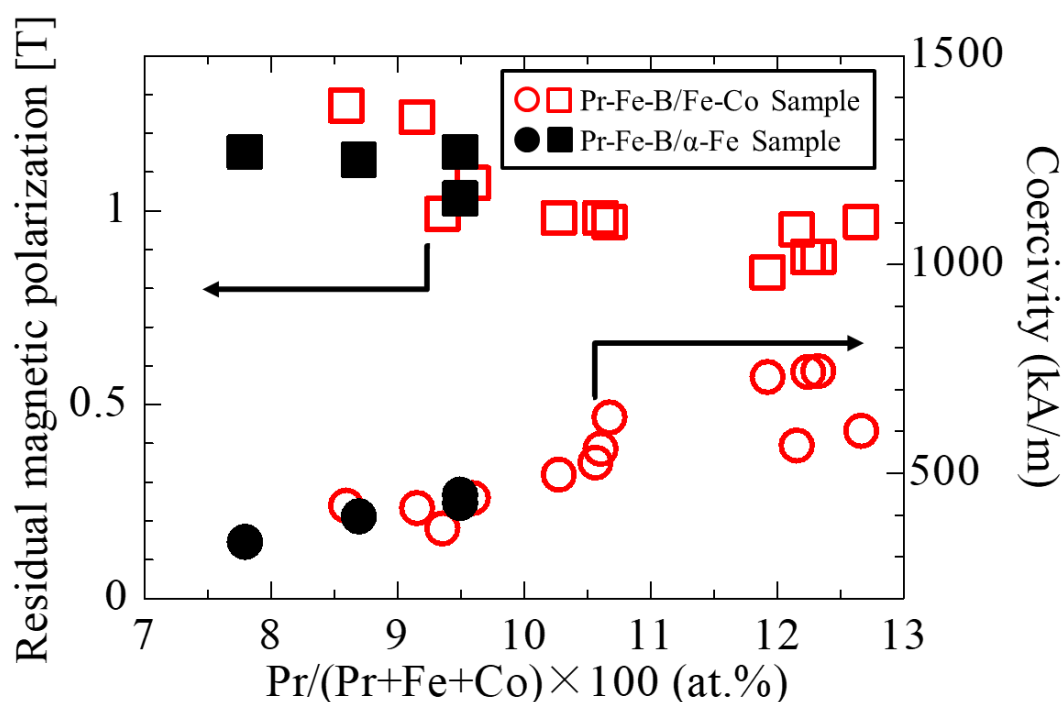


図 5.2 Pr 含有量と各種磁気特性

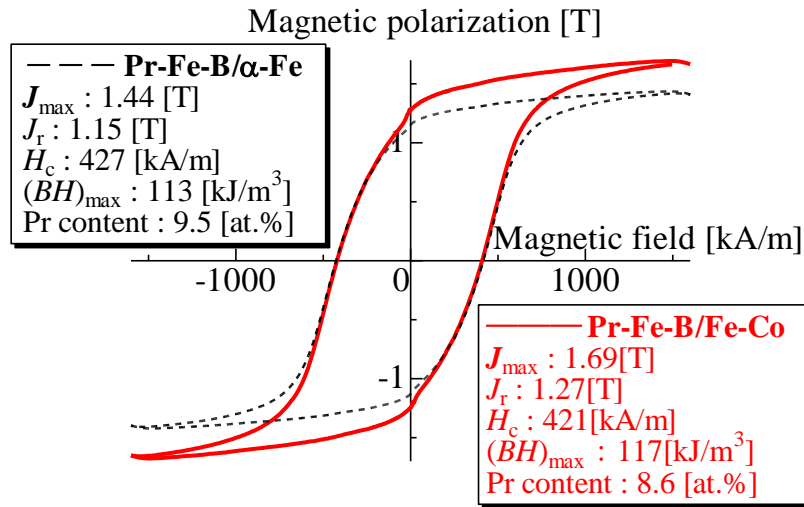


図 5.3 J-H ループ

## 5.2 微細構造観察

本節では、Pr-Fe-B と Fe-Co よりなるマルチターゲットで作製した試料に関して、熱処理後ならびに熱処理前の段階で、透過型電子顕微鏡により断面観察した結果を各々示す。

### 5.2.1 熱処理前の微細構造

Pr-Fe-B と  $\alpha$ -Fe のマルチターゲットで作製した Pr-Fe-B/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石膜の熱処理前の試料において、Pr-Fe-B 層の膜厚方向に横断する  $\alpha$ -Fe 相の形成が確認された<sup>[3]</sup>。そこで、 $\alpha$ -Fe に替り Fe-Co を用いた本実験における熱処理前の試料の微細構造についても同様に観察した。

熱処理前の試料に対して基板近傍付近に関しての微細構造観察結果を図 5.4 に、更に拡大したものを図 5.5 に示す。Pr-Fe-B 層(20 nm)と Fe-Co 層(10 nm)が互いに拡散することなく、積層周期 30 nm 程度で成膜できていることが図 5.4 より確認できる。



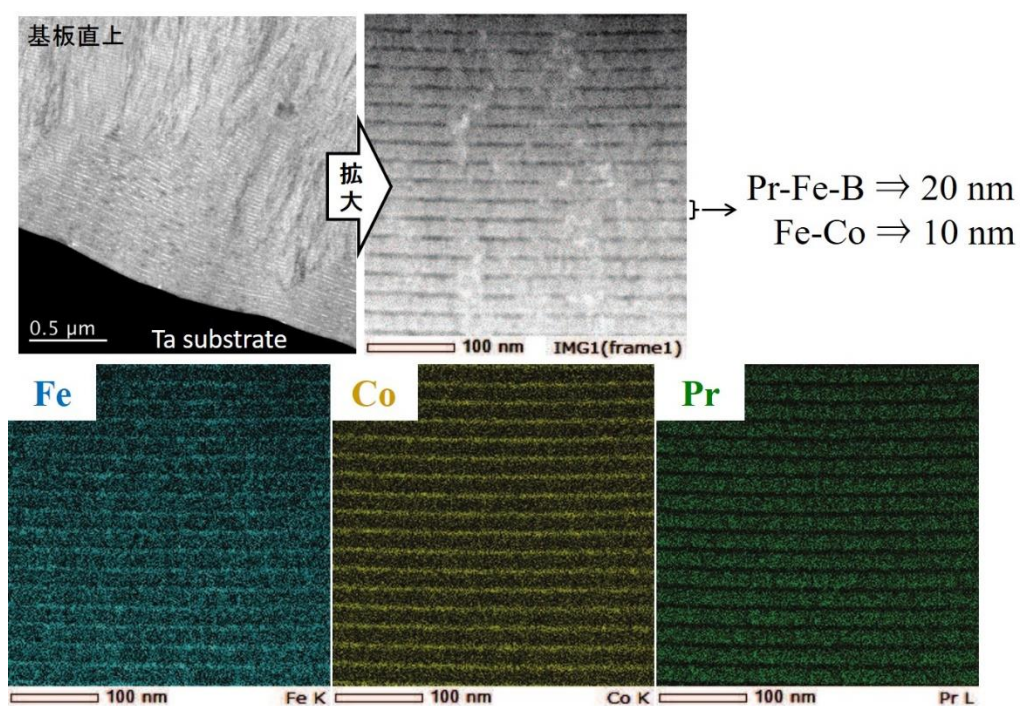


図 5.4 基板直上付近の断面観察結果①(熱処理前)

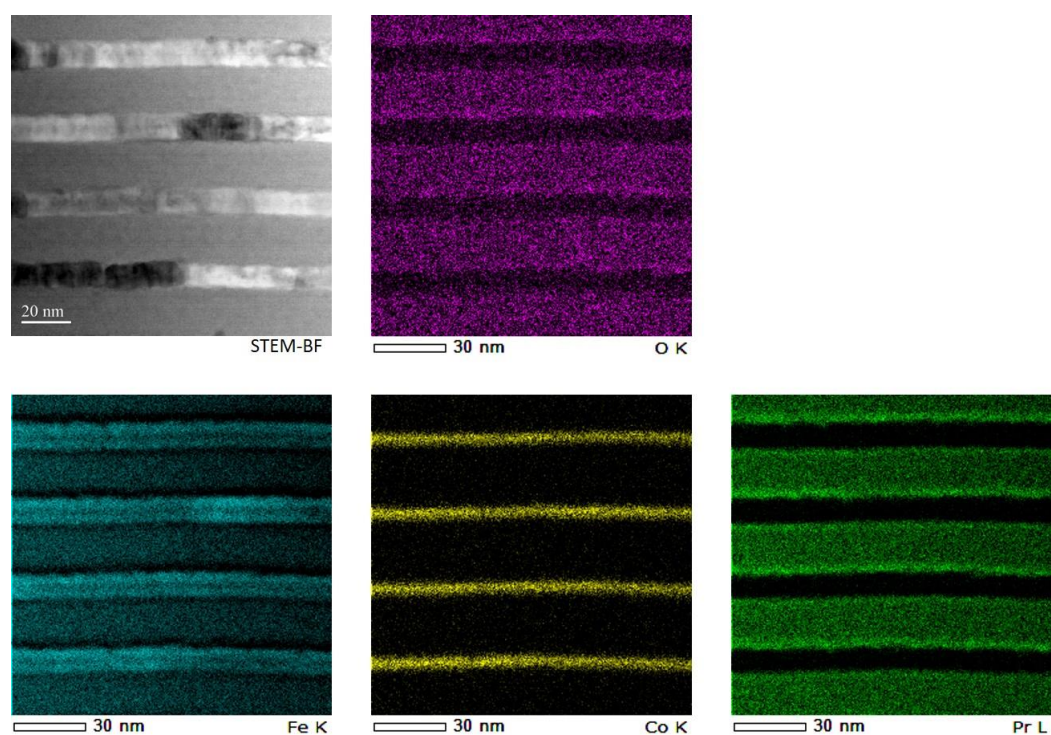


図 5.5 基板直上付近の断面観察結果②(熱処理前)

しかしながら、図 5.6 に示す膜中央付近では、組成マッピングが示すように、積層型構造の Pr-Fe-B 層中に  $\alpha$ -Fe 相が点在する様子が観察され、図 5.7 および図 5.8 の膜表面近傍においては Pr-Fe-B 層中に  $\alpha$ -Fe 相が膜厚方向に完全に横断する様子が了解される。特に着目したところは、図 5.6 ならびに図 5.7、図 5.8 のいずれの観察写真においても、Pr-Fe-B 層中に Fe 原子は観察される一方で、Co 原子が観察されない点である。すなわち、熱処理前の試料において Pr-Fe-B 層中に見られる  $\alpha$ -Fe 相の存在は、積層構造の一部である Fe-Co 層から拡散したものとは考え難く、成膜直後に Pr-Fe-B 層中にすでに存在したものと考察できる。更に本実験では、Fe-Co 層の膜厚を 3 nm 程度と設計し実験したものの、Fe や Co の各層を見ると、Fe-Co 層だと思われる領域が約 5 nm であり、Fe と Co の各層の厚みが著しく異なる、すなわち Fe 層が Co 層に比べ著しく太くなる様子が明らかとなった。現在のところ、この原因は不明であるものの、例えば Nd-Fe-B 系バルク磁石の粒界層における Fe や Co といった各元素の偏在のメカニズム等との関連性なども視野に入れながら、今後も追及する必要がある。

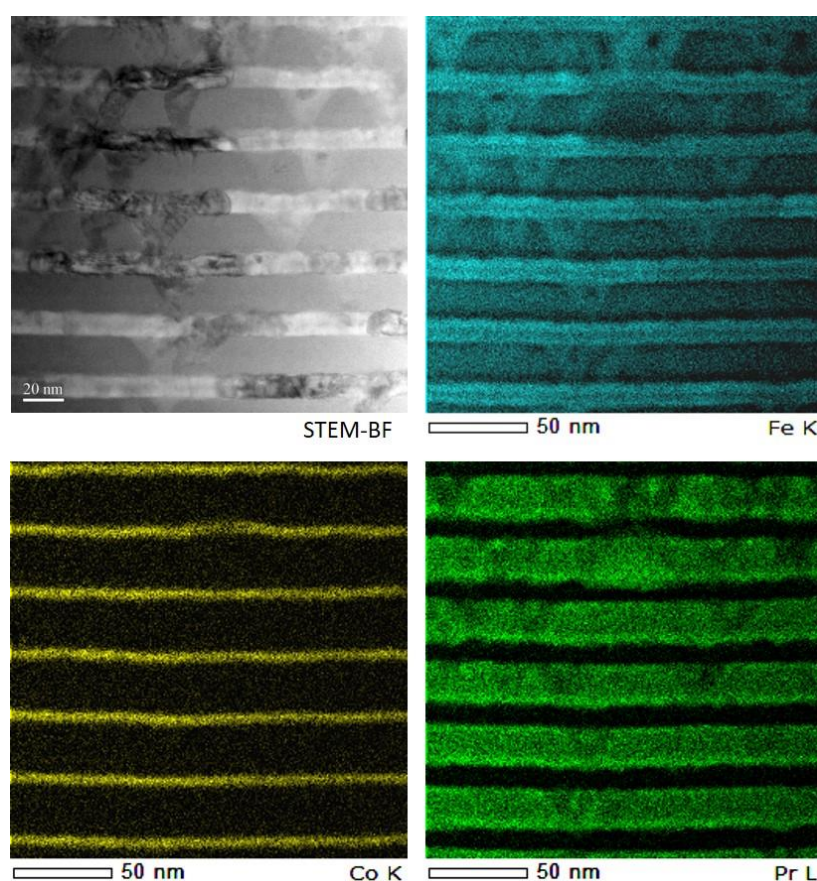


図 5.6 膜中央付近の断面観察結果(熱処理前)



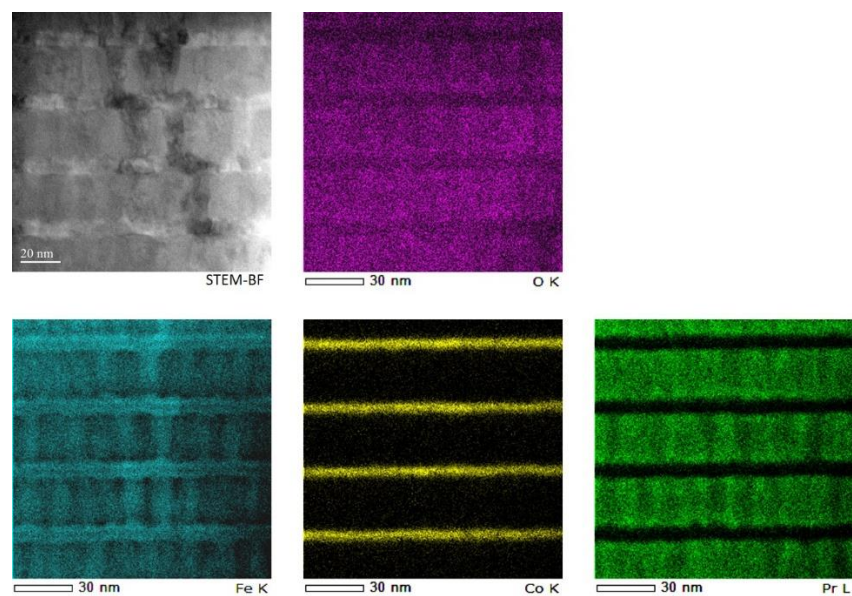


図 5.7 膜表面近傍付近の断面観察結果①(熱処理前)

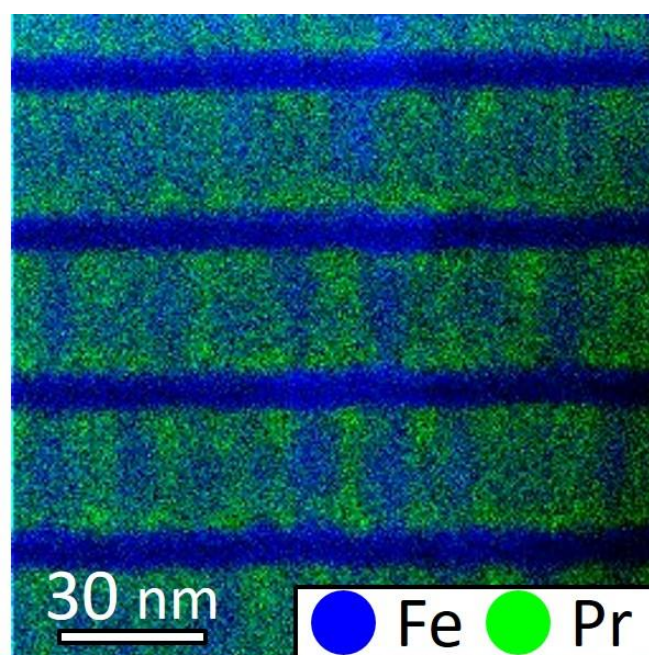


図 5.8 膜表面近傍付近の断面観察結果②(熱処理前)

PLD 法を用いて厚膜磁石を作製する際、長時間の連続した成膜に伴い、「ターゲット温度の上昇」や「ターゲット表面のエロージョンの進行」が、ドロップレットの爆発的な増加をもたらすことが知られている<sup>[4][5]</sup>。図 5.9 下図は膜表面を観察した結果であり、試料内にドロップレットが多く存在しており、断面観察結果より(図 5.9 上図)、ドロップレットが積層構造を乱すことが確認された。今後更なる厚膜化を試みる際は、ターゲット表面のエロージョンの進行を抑制するために、ターゲット径が大きなものを用いることや、回転導入端子により、複数のターゲットを用意することでドロップレットを低減する必要がある。

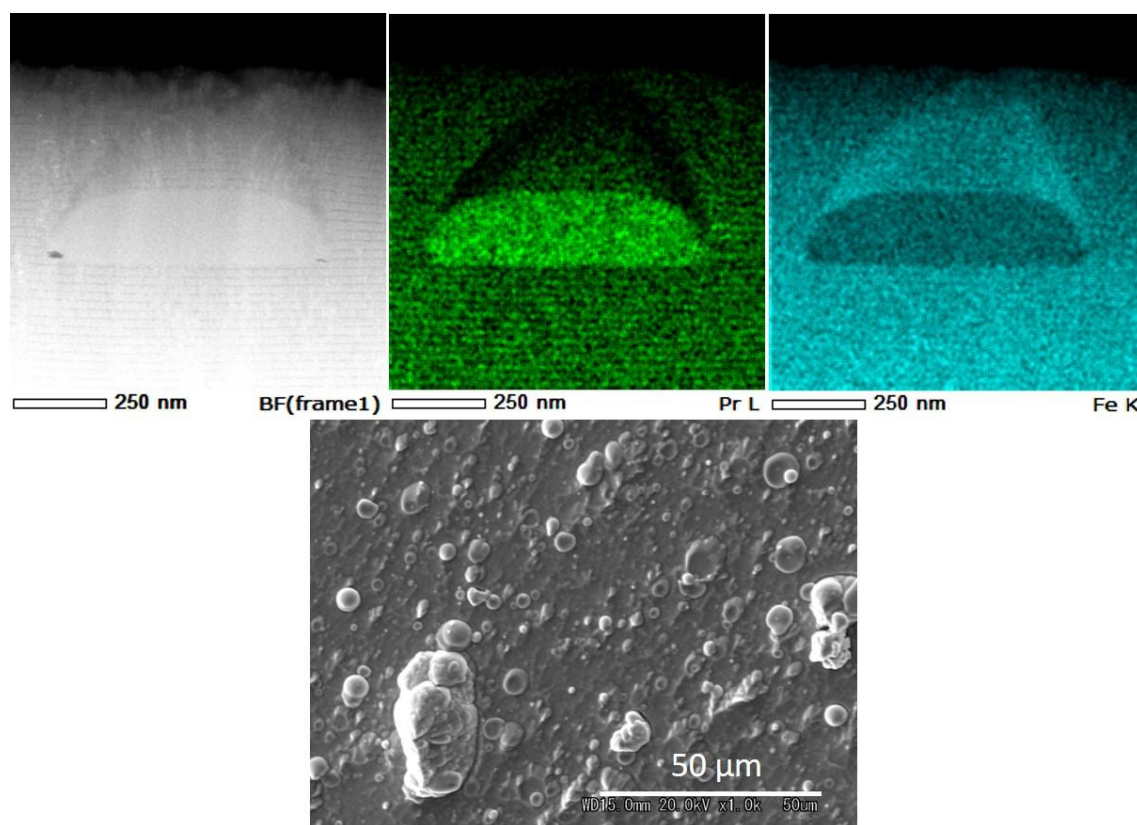


図 5.9 ドロップレットの影響

### 5.2.2 熱処理後の微細構造

図 5.10 左図に熱処理後の基板界面における断面観察結果を示す。図 5.10 右図は、左図の基板付近を拡大したものである。基板直上  $0.5\ \mu\text{m}$  の範囲において、積層型構造が確認できるものの、左図が示すように、基板から内部に進むに従い積層型構造が崩れている様子が了解される。図 5.11 は基板直上付近の元素マッピングの結果を示しており、Co が全体に拡散しているものの、Fe と Pr の結果を比較すると、積層構造を保っていることが確認された。

図 5.12 は、膜上部の 3 箇所の断面観察とその中の一部の元素マッピングの結果である。積層型構造が消失し、結晶粒径  $10\sim 30\ \text{nm}$  程度の微細な分散型構造への変化が確認された。Pr-Fe-B/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石膜の結果同様、本実験においても、熱処理後の試料の多くの箇所は積層型構造を有さないものの、分散型構造としては、ソフト相(主に Fe-Co 相:一部は  $\alpha$ -Fe 相)とハード相( $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相)の結晶粒径が交換結合長程度に十分に微細化されているため、図 5.3 に示したように J-H ループも 2 段化することなく優れた磁気特性を得られたと考えられる。

上述した熱処理前の微細構造観察の結果を踏まえて図 5.12 に示した熱処理後の試料の上層部における微細構造観察を再度見直すと、元素マッピングを示した図 5.12 の下図 3 枚の観察結果は、その  $\alpha$ -Fe 相の柱状化した形状より、成膜直後に形成される Pr-Fe-B 層中の  $\alpha$ -Fe 相が熱処理を通じ成長し、積層型構造を破壊させた現象を推察させる。

本実験で作製を試みた Pr-Fe-B/Fe-Co 積層型ナノコンポジット磁石膜や既報の Pr-Fe-B/ $\alpha$ -Fe 積層型ナノコンポジット磁石膜が、成膜直後には積層型構造を有するものの、熱処理過程を通じて、その構造が破壊され分散型構造となる一つの原因として、成膜時にハード相(Pr-Fe-B 相)に含まれるソフト相( $\alpha$ -Fe 相)の存在が微細構造観察を通じて示唆されたことが挙げられる。その一つの根拠として、成膜直後の基板直上における積層型構造のハード層(Pr-Fe-B 相)にはソフト相が存在しないため熱処理後にも積層型構造を維持できることが確認された。更に、ハード層内に存在するソフト相は、成膜過程において積層構造を構築する Fe-Co 層や  $\alpha$ -Fe 層より拡散したものではなく、ハード層の形成に自己組織的に含まれたものであると考えられる。上述した微細構造の形成メカニズムは、Pr-Fe-B ターゲットに  $10\ \text{J}/\text{cm}^2$  以上の高エネルギー密度下で成膜し、Pr-Fe-B 単層膜を作製した際にも熱処理前状態で観察される微細構造であり、その関連性が示唆される。加えて、多層膜の膜上部に向かうに従い、 $\alpha$ -Fe 相の顕著となる現象も、単相膜での析出の現象が膜上部で促進される傾向と類似している。厚み



方向に対し析出が顕著になるメカニズムに関しては、今後、ターゲットに照射するレーザのエネルギー密度や基板温度を制御した実験を進める事により、理解を深める必要がある。

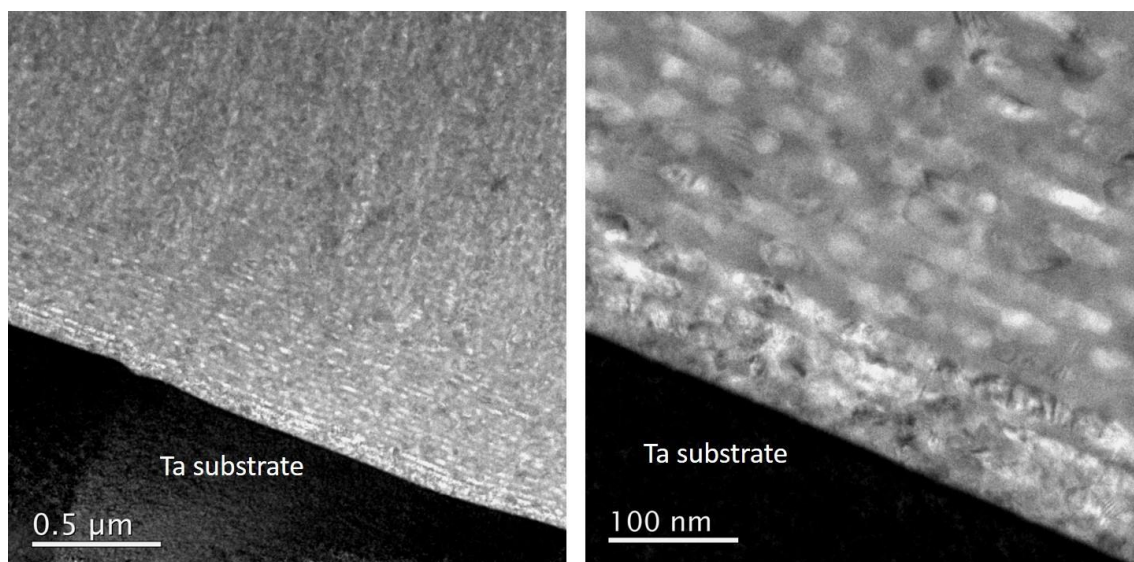


図 5.10 基板直上付近の断面観察結果①(熱処理後)

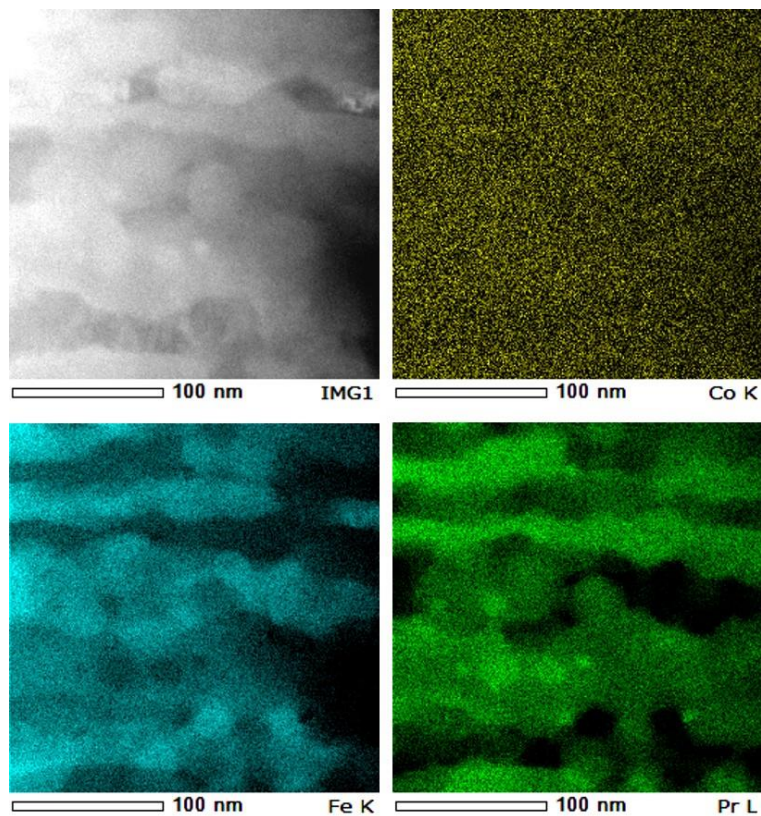


図 5.11 基板直上付近の断面観察結果②(熱処理後)

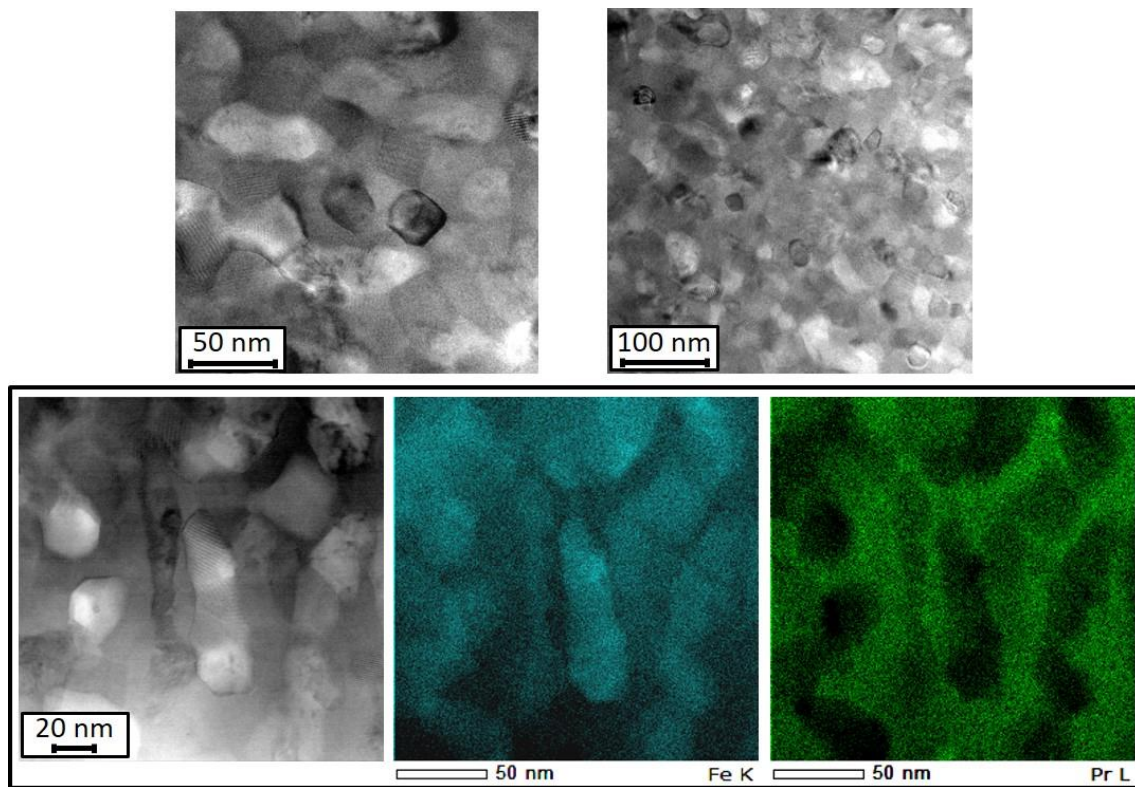


図 5.12 表面近傍付近の断面観察結果(熱処理後)

## 第5章まとめ

本章では、前章までに作製した試料の磁気特性向上、具体的には残留磁気分極の向上を目指し、ナノコンポジット磁石の作製を試みた。ただし、最初取り組みとして、磁気特性の向上を主眼としたため、金属基板上に試料を作製した。

以下に得られた知見を示す。

1. Pr-Fe-B/Fe-Co 積層型ナノコンポジット磁石を作製しガラス下地層 Pr-Fe-B 系厚膜磁石と比べて、残留磁気分極ならびに  $(BH)_{\max}$  の増加を確認した。
2. 成膜直後(熱処理前)試料の基板直上付近では互いに拡散することなく積層構造を保っているものの、膜上部に進むにつれてハード(Pr-Fe-B)相内に柱状の  $\alpha$ -Fe が存在する。
3. 熱処理後の基板直上では積層構造が多少乱れており、膜表面近傍においては、完全に積層構造が崩れ分散型へと変化した。この原因として上記のハード相内に存在する  $\alpha$ -Fe が原因だと考えられる。



## 参考文献（第 5 章）

1. H. Yamamoto, K. Takasugi and F. Yamashita, *Proceedings of the 17th International Workshop on Rare-Earth Magnetism and Their Applications*, pp.307-314 (2002).
2. F. Yamashita, S. Nishimura, O. Kobayashi, M. Itoh, M. Nakano, H. Fukunaga and K. Ishiyama, *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, No.7, pp. 07A701-1～3(2011).
3. A. Yamashita, M. Nakano, S. Oshima, T. Yanai and H. Fukunaga, *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, pp. 07ME01-1-07ME01-3 (2016).
4. 電気学会レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会 編, ”レーザアブレーションとその応用”, コロナ社 (1999).
5. 藤山賢二, 本村浩介, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-14-127, (2014).

## 第 6 章 結論

本研究では PLD 法を用い, 非金属基板上に成膜した R-Fe-B 系厚膜磁石膜の開発ならびに, Pr-Fe-B 系ナノコンポジット磁石膜の作製を試みた。

以下に本研究によって得られた知見を示す。

- 熱酸化膜付き Si 基板上に Pr の線膨張係数を鑑みて, Pr-Fe-B 系の磁石膜の成膜ならびに熱処理を施したところ, 既報の Nd-Fe-B 系磁石膜における希土類含有量, 磁石膜の膜厚と破壊現象の傾向とほぼ同じ様子が観察され, 希土類含有量の低減には至らなかった。しかしながら, 既報の Nd-Fe-B 系磁石膜に比べ Pr-Fe-B 系磁石膜の残留磁気分極ならびに  $(BH)_{\max}$  の値は同程度のものの, 保磁力が約 400 kA/m ほど高い値が得られた。これは  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相に比べて  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の結晶磁気異方性定数が高いことが一つの要因であると考えられる。
- テンパックスガラス基板上に R-Fe-B 系磁石膜を成膜した際, 膜厚 70  $\mu\text{m}$  までは, Pr 含有量が 12.5 at.% 以上であれば破壊現象を抑制でき, それ以下になると熱処理後に基板の破壊がみられた。また, Pr 含有量が 14 at.% 以上の際に膜厚 100  $\mu\text{m}$  程度の磁石膜が作製可能であることが明らかとなった。
- 溝入ガラス基板上に Pr-Fe-B 系磁石膜を成膜したところ, 幅 100  $\mu\text{m}$  深さ 50  $\mu\text{m}$  の溝への磁石膜充填を確認でき, 研磨加工を施したところ余分な磁石膜の除去に成功した。また, 加工による磁気特性に及ぼす影響は小さいと考えられる。この試料に対し, レーザを用いた微細着磁を試みた際, レーザの出力を 0.84 W とした際に理想的着磁を模擬した計算値に対し, 88 % の着磁率を確認した。
- シリコン基板上に膜厚 50  $\mu\text{m}$  程度のガラス下地層を施し, 膜厚 30  $\mu\text{m}$  程度の Pr-Fe-B 系磁石膜を作製した際, Pr 含有量 (Pr/(Pr+Fe)) を 12 at.% まで低減しても, 熱処理後にシリコン基板内部より破壊する現象を回避する事が可能であった。すなわち, ガラス下地層を挿入することで, 試料の破壊が抑制でき, 下地層の厚みを厚くすることで, 磁石膜の厚膜化が可能であることが確認された。加えて, 試料の希土類含有量が低減でき, 残留磁気分極ならびに  $(BH)_{\max}$  が向上できることが示唆された。

- ガラス下地層を利用し、磁石膜の厚膜化を検討した結果、最大で約 120  $\mu\text{m}$  の試料を実現した。更に、ガラス下地層を挿入することで、従来困難であった Si 基板上での微細着磁が可能であることを明らかにした。
- Pr-Fe-B/Fe-Co 系ナノコンポジット磁石を作製した結果、ガラス下地層を用いた Pr-Fe-B 系厚膜磁石と比べて残留磁気分極ならびに  $(BH)_{\text{max}}$  の増加を確認した。本研究を通じて得られた最大の  $(BH)_{\text{max}}$  は 115  $\text{kJ/m}^3$  程度であり、既報の Pr-Fe-B/ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット磁石膜と同程度であったものの残留磁気分極の値は約 0.1 T 向上する結果となった。
- 熱処理前(成膜直後)の試料は, Pr-Fe-B 相と Fe-Co 相が積層周期 30 nm 程度の積層型構造を有していることを確認したものの、熱処理を施すことにより、積層型構造が乱れ分散型ナノコンポジット磁石膜に変化することがわかった。
- 上記の積層型から分散型へ変化する原因として、成膜直後において Pr-Fe-B 層内に観察される  $\alpha$ -Fe 相の存在が示唆され、更にその  $\alpha$ -Fe 相は積層構造を構築するハード相(Pr-Fe-B 相)の形成において、自己組織的に含まれたものと考察される。
- 今後、MEMS 技術への更なる応用展開に向けて、非金属基板上へのナノコンポジット磁石の作製ならびに微細着磁を検討していく必要がある。

## 謝辞

3 年間、本研究を進めていく上でお世話になった方々に感謝の意と敬意を込めて謝辞を述べます。

本研究を進めるにあたり、的確な御指導、御鞭撻を賜りました長崎大学大学院工学研究科電気情報科学部門、中野正基教授に深く敬意と感謝の意を表します。また同じ研究室として、ゼミや論文執筆等で非常に有益なコメントを多く頂きました、福永博俊理事、柳井武志准教授に深く感謝致します。本当にありがとうございました。

実験装置の作製や修理ならびに実験必需品の発注などでお世話になりました高橋賢一郎前シニアスタッフ、高嶋恵佑技術職員、学会へ参加する際の交通機関や宿泊等の事務手続きで陰ながら支えてくださった前秘書の林康美さんに深く感謝致します。

東京工業大学未来産業技術研究所、進士忠彦教授ならびに関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。将来の可能性に満ちた微細着磁を実施して頂けたことは、本研究において大変有意義でした。

日本電子株式会社所属の森山和彦様ならびに鈴木敏之様に深く感謝致します。本実験での微細構造観察を行って頂き、非常に助かりました。本当にありがとうございました。

様々な経験をさせていただき、私を成長させ、支えてくださった福永・中野・柳井研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。皆様のおかげで、6 年間の研究生活を楽しく送ることができました。研究室に在籍した計 6 年間に学んだ経験や知識を活かし、社会で活躍できる人間として日々精進していきたいと思います。

最後に、いつも陰ながら支えてくれた両親に心より感謝致します。